

**Strukturaufklärung neuer
Di-C- und C-, O-Glykoside der Flavonreihe**

Katja Galle

1974

Strukturaufklärung neuer Di-C- und C-,O-Glykoside der Flavonreihe

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt

von

Katja Galle

aus

München

Juni 1974



1. Berichterstatter: Professor Dr. H. W a g n e r
 2. Berichterstatter: Professor Dr. L. H ö r h a m m e r
- Tag der mündlichen Prüfung: 31.7.1974

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
E I N L E I T U N G	1
A L L G E M E I N E R T E I L	2
1.0 Isolierung und Strukturaufklärung von Schaftosid aus <i>Silene schafta</i> Gmel.	2
1.1 Bisherige Arbeiten zur Strukturaufklärung von Schaftosid	2
1.2 Eigene Arbeiten zur Strukturaufklärung von Schaftosid	2
1.21 Abbaureaktionen zum Nachweis des Aglykons und der Zucker	6
1.211 Eisen-III-chlorid-Oxidation	6
1.212 Perjodsäure-Oxidation	6
1.213 Perjodatabbau der Zucker	7
1.214 Ringisomerisierung	8
1.22 NMR-, massenspektrometrische Untersuchungen und Cir- cular-Dichroismus	10
2.0 Isolierung und endgültige Strukturaufklärung von Adonivernith aus <i>Adonis vernalis</i> L.	18
2.1 Bisherige Arbeiten zur Strukturaufklärung von Adoni- vernith	18
2.2 Eigene Arbeiten zur endgültigen Strukturaufklärung von Adonivernith	19
3.0 Isolierung und Strukturaufklärung von Leucanthosid aus <i>Cephalaria leucantha</i> Schrader	28
3.1 Bisherige Arbeiten zur Strukturaufklärung von Leucan- thosid	28
3.2 Eigene Arbeiten zur Strukturaufklärung von Leucantho- sid	28
4.0 Isolierung und Identifizierung von Flavon-di-C-glyko- siden aus Weizenkeimen	36
4.1 Bisherige Arbeiten über die Flavon-C-glykoside in Ge- treidearten	36
4.2 Eigene Arbeiten zur Isolierung und Identifizierung von Flavon-C-glykosiden aus Weizenkeimen	37
5.0 Isolierung und Strukturaufklärung von Pilosid aus <i>Genista pilosa</i> L.	41

5.1	Bisherige Arbeiten zur Strukturaufklärung von Pilosid	41
5.2	Eigene Arbeiten zur Strukturaufklärung von Pilosid .	41
6.0	Zusammenfassung	47
E X P E R I M E N T E L L E R T E I L		48
7.0	Herkunft des Pflanzenmaterials	48
8.0	Allgemeine Arbeitsmethoden	48
8.1	Papierchromatographie	48
8.2	Dünnschichtchromatographie	49
8.3	Säulenchromatographie	49
8.4	Sprühreagentien	50
9.0	Physikalisch-chemische Untersuchungen	51
9.1	Spektroskopische Untersuchungen	51
9.2	Farbreaktionen	52
9.3	Hydrolyse und Isomerisierung	52
9.4	Jodwasserstoffreduktion nach ISEDA	53
9.5	Perjodatabbau nach VISCONTINI	53
9.6	Perjodsäure-Oxidation	54
9.7	Eisen-III-chlorid-Oxidation nach KOEPPEN	55
9.8	Acetylierung	55
9.9	Permethylierung nach HAKOMORI	56
10.0	Isolierungsverfahren	56
10.1	Isolierung von Schaftosid aus <i>Silene schafta</i> Gmel. .	56
10.2	Darstellung von Isoschaftosid	58
10.3	Isolierung von Adonivernith aus <i>Adonis vernalis</i> L. .	59
10.4	Isolierung von Xylosylvitexin aus <i>Adonis annua</i> L. .	62
10.5	Isolierung von Swertiajaponin aus <i>Cephalaria leucan-</i> <i>tha</i> Schrader.	63
10.6	Isolierung von Flavon-di-C-glykosiden aus Weizenkei- men	64
10.7	Isolierung von Luteolin-5-0-glucosid aus <i>Genista pi-</i> <i>losa</i> L.	66
11.0	Übersicht über das Vorkommen der bisher bekannten Flavon-C-glykoside (bis Mitte 1974)	68
	Literatur zu 11.0	74
L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S		79

E I N L E I T U N G

In den letzten Jahren hat sich die Zahl der in höheren Pflanzen aufgefundenen Flavon-C-glykoside beträchtlich vermehrt. Unter den isolierten Verbindungen waren erstmals auch Flavon-di-C-glykoside mit "symmetrischer" oder "unsymmetrischer" Zuckersubstitution.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich vor allem auf diesen neuartigen C-Glykosidtyp und versucht früher bereits isolierte, aber nicht vollkommen aufgeklärte Verbindungen dieser Reihe strukturell endgültig aufzuklären und neue Vertreter in Pflanzen aufzufinden. Auf Grund von orientierenden Vorversuchen sollten Adonisarten sowie verschiedene Arten der Dipsacaceen und Poaceen geeignete Ausgangsmaterialien darstellen.

ALLGEMEINER TEIL

1.0 Isolierung und Strukturaufklärung von Schaftosid aus

Silene schafta Gmel.

1.1 Bisherige Arbeiten zur Strukturaufklärung von Schaftosid

Als erster isolierte PLOUVIER (1) ein neues Flavon-C-glykosid aus dem Kraut von *Silene schafta* Gmel., das er Schaftosid nannte. Auf Grund spektroskopischer Daten (UV u. NMR) beschrieb er die isolierte Substanz als ein Di- bzw. Trihydroxyflavon mit zwei C-C-verknüpften Pentosen. Durch das AlCl_3 -Verschiebungsspektrum bewies er eine freie Hydroxylgruppe in C_5 -Position. Die UV-Verschiebung von Max. 275 nm nach Na-Acetat-Zusatz um $\Delta = + 10$ nm zeigte, daß auch in 4'- und 7-Stellung freie Hydroxylgruppen vorhanden waren. Im NMR-Spektrum des von ihm hergestellten Schaftosidacetates (kein Vollacetat, da die Eisen-III-chlorid-Reaktion positiv war) fand er Signale für zwei aromatische Acetylgruppen ($\delta = 2.33$ und 2.48) und sechs aliphatische Acetylgruppen, die den Zuckern zugehörten. Vier davon hatten δ -Werte zwischen $\delta = 2.00$ u. 2.07 ppm. Die Signale der anderen beiden lagen bei $\delta = 1.78$ u. 1.83 ppm. Diese wiesen auf die direkte Verknüpfung der beiden Zucker am Aromaten hin. Wegen der C-C-Verknüpfung beider Zucker konnte er die Struktur der Zucker nicht näher aufklären. Er schloß aber die Rhamnose aus, weil im NMR-Spektrum kein Signal für eine C-Methylgruppe zu beobachten war.

Später befaßten sich CHOPIN u. Mitarb. (2) mit der Struktur des Schaftosids. Sie verglichen Schaftosid mit dem von ihnen synthetisierten 6-Arabinosyl-8-glucosylapigenin, fanden aber beide nicht miteinander identisch. Nach dem spektroskopischen Verhalten charakterisierten sie Schaftosid als ein 6-Hexosyl-8-pentosylapigenin.

1.2 Eigene Arbeiten zur Strukturaufklärung von Schaftosid

Zur endgültigen Strukturaufklärung isolierten wir Schaftosid ebenfalls aus *Silene schafta* Gmel. nach der für Flavone übli-

chen Methode. Wir erhielten lange, hellgelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt (226°C) mit dem der authentischen Substanz übereinstimmte. Die optische Drehung in Pyridin betrug $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +63.7^{\circ}$. PLOUVIER (1) fand demgegenüber ebenso in Pyridin eine optische Drehung $[\alpha]_{\text{D}} = +71^{\circ}$.

Die unbesprühte Substanz zeigte auf dem Chromatogramm im UV-Licht eine dunkle Absorption. Mit basischem Bleiacetat oder AlCl_3 besprüht fluoreszierte sie stark gelb. Der Reduktionstest nach WILLSTÄTTER (3), der TAUBÖCK-Test (4, 5) und der BRIGGS-LOCKER-Test (6) wiesen auf eine Flavongruppe mit freiem C_5 -Hydroxyl hin. Die auf ein Hexosyl-pentosyl-apigenin der Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_{14}$ berechneten CH-Werte und das Molekulargewicht 564 stimmten mit den gefundenen Werten überein. Der dünnschichtchromatographische Vergleich des Schaftosids mit bekannten Flavon-mono- und di-C-glykosiden (siehe Abb. 1) zeigte, daß Schaftosid im gleichen Bereich wie die bekannten Di-C-glykoside Vicenine lag. Dadurch ist der sichere chromatographische Nachweis von Schaftosid in Pflanzen, die auch Vicenine enthalten, erschwert.

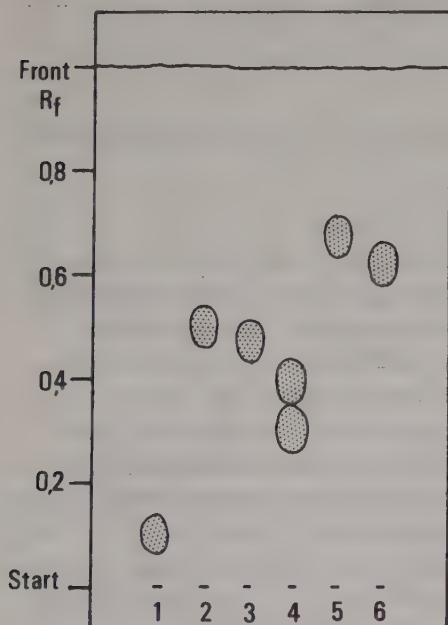


Abb. 1

Dünnschicht-Vergleichs-
chromatographie einiger
Flavon-mono- und di-C-
glykoside

Cellulose-Dünnschichtfolie
15% Essigsäure
Basisches Bleiacetat

- 1 = Vitexin
- 2 = Isovitexin
- 3 = Schaftosid
- 4 = Vicenin 1, Vicenin 2
- 5 = Violanthin
- 6 = Saponarin

Gelb

Das UV-Spektrum (Abb. 2) von Schaftosid zeigte mit seinen Maxima bei 273 und 333 nm große Ähnlichkeit mit dem UV-Spektrum des Apigenins und mit dem der anderen bekannten Apigenin-C-glykoside.

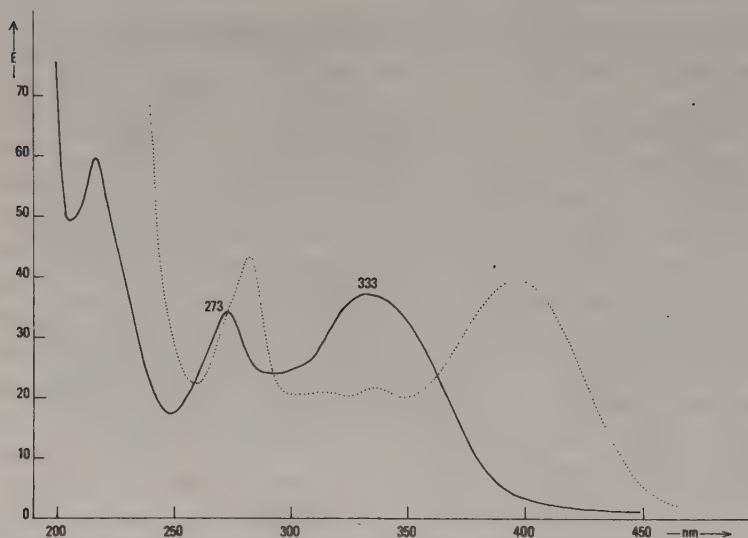


Abb. 2

UV-Spektrum von Schaftosid in MeOH (—) und Na-Acetatverschiebung (----)

Als Nachweis für eine freie 7-OH-Gruppe diente die Verschiebung der UV-Banden nach Zugabe von Na-Acetat. Schon JURD und HOROWITZ (7, 8) haben bei 7-OH-Flavonen die typische bathochrome Verschiebung der Bande II um $\Delta = 5 - 10$ nm beschrieben. MABRY u. Mitarb. (9) fanden, daß bei Flavonen, die an C-6 und C-8 O-substituiert sind, diese bathochrome Verschiebung nur wenig ausgeprägt ist oder fehlt. Im Falle von Schaftosid jedoch, wies eine bathochrome Verschiebung der Bande II um $\Delta = 10$ nm auf eine freie 7-OH-Gruppe hin.

Nach Zugabe von Na-Methylat zeigte das UV-Spektrum eine starke bathochrome Verschiebung der Bande I um $\Delta = 65$ nm ohne gleich-

zeitige Intensitätsabnahme. Dies diente als Nachweis für eine freie 4'-OH-Gruppe.

Mit AlCl_3 zeigen 5-OH-Flavone eine bathochrome Verschiebung und eine Aufspaltung beider Maxima in je zwei Peaks (Ia, Ib und IIa, IIb). Dabei nimmt die Intensität der Banden Ib und IIa ganz typisch ab. Die Verschiebung der Bande I und Ia beträgt zwischen 40 und 60 nm (9).

Schaftosid verhielt sich ebenso. Die Verschiebung der Bande I nach Ia um $\Delta = + 50$ nm wies auf eine freie 5-OH-Gruppe hin. Das bedeutet, daß die beiden Zucker am C_8 und C_6 verknüpft sein müssen.

Auch das IR-Spektrum (siehe Abb. 3) von Schaftosid zeigte große Ähnlichkeit mit dem der anderen Apigenin-C-glykoside. Bei 1000 cm^{-1} im Bereich der C-O-Schwingungen der Zucker ist nur eine sehr schwache Bande, bedingt durch die C-C-Verknüpfung der Zucker sichtbar. Die intensive CH- γ -Schwingungs-Bande bei 830 cm^{-1} ist für Flavone mit einem in 4'-Stellung substituierten Seitenphenyl charakteristisch.

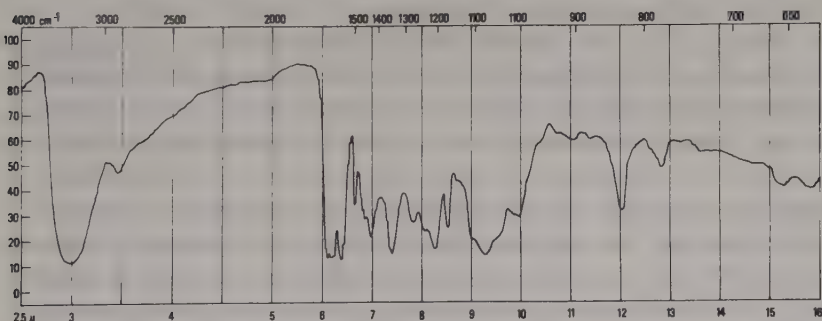


Abb. 3

IR-Spektrum von Schaftosid

Im IR-Spektrum des nach der BARGER-Methode (10) hergestellten Schaftosidacetates (Smp. $173 - 175^\circ\text{C}$) war keine OH-Bande bei 3350 cm^{-1} zu finden. Demnach lag ein Vollacetat vor.

1.21 Abbaureaktionen zum Nachweis des Aglykons und der Zucker

Nach einstündiger, saurer Hydrolyse des Schaftosids konnten wir chromatographisch keine Veränderung der Ausgangssubstanz feststellen. Erst nach zehnstündiger Hydrolyse waren neben Schaftosid noch andere Flecken vorhanden. Keiner davon entsprach jedoch einem Aglykon. Es konnte auch kein Zucker nachgewiesen werden. Erst durch Jodwasserstoffreduktion nach der Methode von ISEDA (11) gelang es, Apigenin als Aglykon zu erhalten.

1.211 Eisen-III-chlorid-Oxidation

KOEPPEN u. ROUX (12) modifizierten die Oxidationsmethode mit Eisen-III-chlorid von HAY u. HAYNES (13) zum Nachweis der C-gebundenen Zucker. Sie fanden beim Orientin, Isoorientin und deren 3',4',5,7-Tetramethyläther als Abbauprodukte nur Glucose und Arabinose. Die Glucose entsteht durch direkte oxidative Spaltung an der C-C-Bindung, während die Arabinose durch Spaltung der Bindung zwischen C₁- und C₂-Atom des Zuckers gebildet wird. Bei Schaftosid konnten wir in mehreren Laufmitteln nur zwei Zucker nachweisen: Glucose und überwiegend Arabinose. Ein Teil der Arabinose war durch oxidative Spaltung der Glucose zwischen dem C₁- und C₂-Atom und der andere vermutlich durch direkte Abspaltung der Arabinose selbst entstanden. Ob durch oxidative Spaltung der Arabinose noch ein weiterer Zucker entsteht, konnte nicht geklärt werden. Im selben Versuch wurden im Rückstand chromatographisch Isovitexin und Spuren von Vitexin festgestellt. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß eine möglicherweise vorliegende Arabinose mit dem C₈ verknüpft ist und offensichtlich leichter oxidativ gespalten wird als die Glucose.

1.212 Perjodsäure-Oxidation

Nach MALAPRADE (14) können C-C-Verbindungen durch Perjodsäure oder Perjodat oxidativ gespalten werden, wenn sie Hydroxylgruppen tragen. Als Abbauprodukte entstehen dabei Aldehyde und Ameisensäure. Die Perjodsäure oder Perjodat werden dabei zu Jodsäure bzw. Jodat reduziert. MALAPRADE

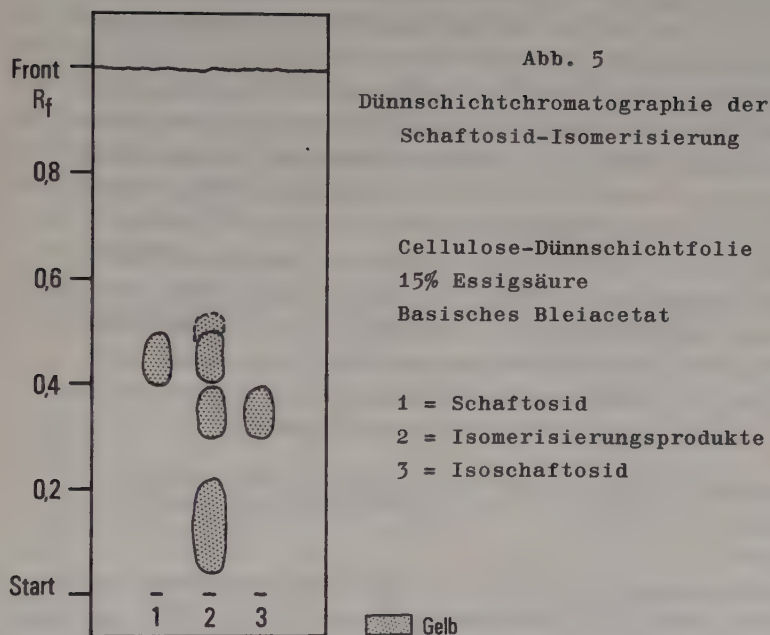
Äthylenglykol entsteht aus Pentosen, die in der Pyranoseform vorliegen und Propylenglykol aus Methylzuckern, wie z.B. Rhamnose. Da am Ende des Perjodatabbaues von Schaftosid nur Glycerin und Äthylenglykol chromatographisch nachweisbar waren, müssen die Hexose und die Pentose dieses C-Glykosids in der Pyranoseform vorliegen.

1.214 Ringisomerisierung

Flavon-mono- und -di-C-glykoside lassen sich nach längerer Säurebehandlung in die entsprechenden Isomeren umwandeln (17, 18, 19, 20, 21, 22). Früher erklärte man diese Erscheinung als eine Oxo-Cyclotautomerie der Zuckerkomponente. Heute wissen wir, daß diese auf dem sog. Wessely-Moser-Effekt beruht, bei dem der γ -Pyronring geöffnet wird und ein erneuter Ringschluß an anderer Stelle stattfindet (23, 24). Dadurch wechselt die Position der Substituenten von C₆ nach C₈ und umgekehrt. Die Voraussetzung ist eine freie OH-Gruppe in C₅-Position und bei Di-C-glykosiden zwei verschiedene Zuckerkomponenten, d.h. ein unsymmetrisches Di-C-glykosid.

Bei Schaftosid führten wir die Ringisomerisierung nach der Methode von MARKHAM u. PORTER (21) durch. Nach 27stündiger Säurebehandlung waren dünnschichtchromatographisch in dem Reaktionsgemisch neben unverändertem Schaftosid noch drei Verbindungen nachweisbar: (siehe Abb. 5, S. 9) eine von geringer Konzentration bei $R_f = 0.52$ und zwei weitere mit tieferem R_f -Wert ($R_f = 0.35$ und 0.12). Wir trennten das Reaktionsgemisch über einer Cellulosesäule mit 15% Essigsäure auf. Neben größeren Mengen von unverändertem Schaftosid erhielten wir geringe Mengen eines zweiten Produktes, das wir Isoschaftosid, ein Schaftosid-Isomeres, nannten. Die Ausbeute betrug 0.9%.

Das UV-Spektrum von Isoschaftosid mit Maxima bei $\lambda = 275$ und 327 nm (MeOH) zeigte große Ähnlichkeit mit dem von Schaftosid (s. Abb. 2, S. 4), ebenso auch das IR-Spektrum. Die Verbindungen mit R_f 0.52 und 0.12 konnten nicht rein erhalten werden.



Schaftosid hatte in allen von uns verwendeten Laufmitteln einen höheren R_f -Wert als sein Isomeres. Das gleiche chromatographische Verhalten ist auch von anderen Mono- und di-C-glykosiden her bekannt. Flavon-C-glykoside mit dem Glucosylrest in C_6 -Position haben in hydrophilen und mittelhydrophilen Laufmittelsystemen einen höheren R_f -Wert als die entsprechenden 8-C-Glucosylisomeren (18, 20, 22).

Das ist vermutlich durch die Wechselwirkung der Glucose in C_6 -Stellung mit den beiden benachbarten OH-Gruppen bedingt.

Der Nachweis von Isovitexin nach der Eisen-III-chlorid-Oxidation und der höhere R_f -Wert im Vergleich zum Isomerprodukt spricht deshalb beim Schaftosid für die Struktur eines 6-Glucosyl-8-arabinosyl-apigenins.

Die Acetylierung wurde nach BARGER (10) durchgeführt, da sich diese am besten zur Acetylierung von Flavon-C-glykosiden bewährt hatte. Es erwies sich jedoch als vorteilhaft, das Reaktionsgemisch nicht zu erhitzen. Nach 24 Std. Stehenlassen bei Zimmertemperatur und der üblichen Aufarbeitung erhielten wir von beiden Substanzen ein leicht gelbliches Acetat. Schaftosidacetat kristallisierte aus Methanol und zeigte einen Schmelzpunkt bei 173 - 175°C. Iso-schaftosidacetat konnte nicht kristallin dargestellt werden. Im IR-Spektrum von Schaftosidacetat waren keine freien OH-Gruppen mehr nachweisbar. Das NMR-Spektrum bestätigte außerdem, daß alle zehn OH-Gruppen acetyliert waren. Die CH-Analyse von Schaftosidacetat ergab Werte, die denen für ein Decaacetat berechneten Werten entsprachen.

1.22 NMR-, massenspektrometrische Untersuchungen und Circular-Dichroismus

Für die NMR-Analyse der Flavon-C-glykoside verwendeten mehrere Autoren Trimethylsilylderivate (23, 25, 9, 24, 26). Bei den Flavon-di-C-glykosiden zeigte sich aber, daß sich diese Substanzen außerordentlich schwer in Trimethylsilyläther überführen ließen (27, 22). Eine vollständige Silylierung ist jedoch erforderlich, um im Bereich von $\delta = 6.3$ und 6.7 ppm zwischen den Protonen am C₆-, C₈- und C₃-Atom unterscheiden zu können. Aus diesem Grund wurden unsere Di-C-glykoside Schaftosid und Isoschaftosid unverändert in DMSO d₆ (Abb. 6, S. 11, Abb. 7, S. 12) bzw. acetyliert in CDCl₃ gemessen (s. Abb. 8, S. 13).

Das Fehlen von H-6- und H-8-Protonen im NMR-Spektrum des Schaftosids und Isoschaftosids (s. Abb. 7, S. 12 und Abb. 6, S. 11) neben der starken paramagnetischen Verschiebung der H-2'- und H-6'-Protonen im Vergleich zu Apigenin-7-O-glucosid ergaben, daß die zwei Glykosyleinheiten in C₆ und C₈ substituiert sein müssen. Beide Substanzen wiesen zwei Dublette bei $\delta = 8.12$ und 7.0 ppm für Schaftosid und $\delta = 7.94$ und 6.91 ppm für Isoschaftosid auf. Diese sind typisch für Flavone, deren B-Ring nur in 4'-Stellung eine OH-Gruppe trägt.

Das Dublett im Spektrum von Schaftosid bei $\delta = 7.0$ ppm mit der Kopplungskonstante von 8.5 Hz stammt von den H-3'- und H-5'-Protonen (s. Abb. 6). Es erscheint bei relativ hohem Feld, weil diese teilweise vom C-4'-OH abgeschirmt werden. Das zweite Dublett, zugeordnet den H-2'- und H-6'-Protonen, erscheint bei niedrigerem Feld bei $\delta = 8.12$ ppm $J = 8.5$ Hz, da die Abschirmung durch 4'-OH geringer ist. Das H-3-Proton des C-Rings gibt ein scharfes Singulett bei $\delta = 6.8$ ppm.

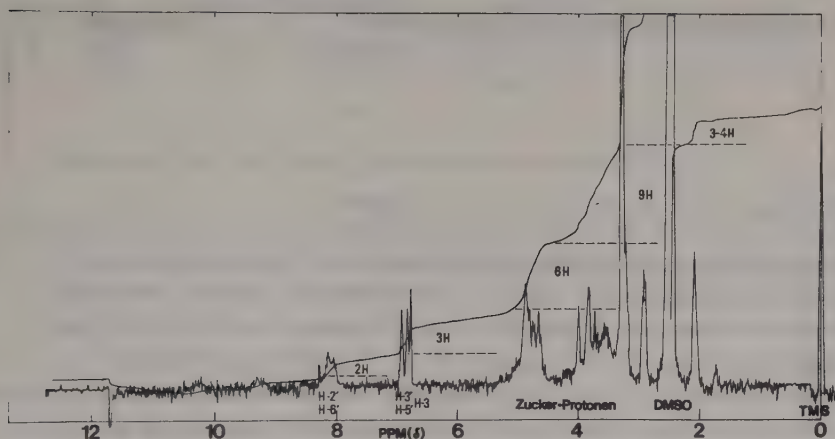


Abb. 6

NMR-Spektrum von Schaftosid im DMSO d_6

Die Zuckerprotonen der Glucose und Arabinose (s. Abb. 6), außer H-1'' und H-1''' erscheinen als Multipllett zwischen $\delta = 4.2$ und 3.3 ppm. Die Integration dieser Zuckerprotonen spricht mit 11 - 12 Protonen für einen Pentosylhexosyl-Rest. Das H-1'' der Glucose erscheint bei Schaftosid als ein Dublett bei $\delta = 4.82$ ppm mit einer Kopplungskonstante von 9 Hz. Ein derartiges Dublett ist charakteristisch für Flavone mit β -verknüpften Zuckern (28, 20). Das C-1''-Proton des β -verknüpften Zuckers koppelt nämlich diaxial mit dem C-2''-Proton und bildet ein Dublett. Das Dublett für H-1'''-Proton der Arabinose trat bei $\delta = 4.66$ ppm mit einer Kopplungskonstante von 15 Hz auf. Dies sprach für eine α -Verknüpfung dieses Zuckers.

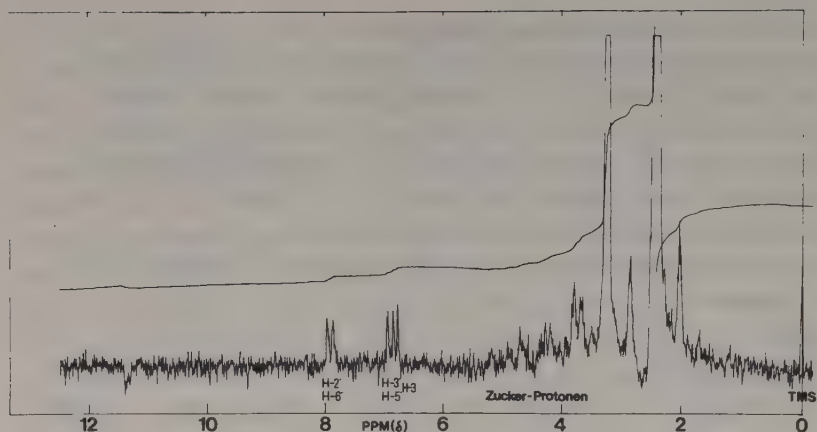


Abb. 7

NMR-Spektrum von Isoschaftosid in DMSO d_6

Im NMR-Spektrum von Isoschaftosid (s. Abb. 7) sind trotz der geringen Substanzmenge, die uns zur Verfügung stand, deutlich die Dublette für die H-2'- und H-6'-Protonen bei $\delta = 7.94$ ppm und für H-3'- und H-5'-Protonen bei $\delta = 6.91$ ppm zu unterscheiden. H-3 tritt als ein Singulett bei $\delta = 6.85$ ppm auf. Die Signale der Zuckerprotonen sind schlecht aufgelöst. Es ist daher nicht möglich, daraus Rückschlüsse auf die Zuckerkomponenten zu ziehen.

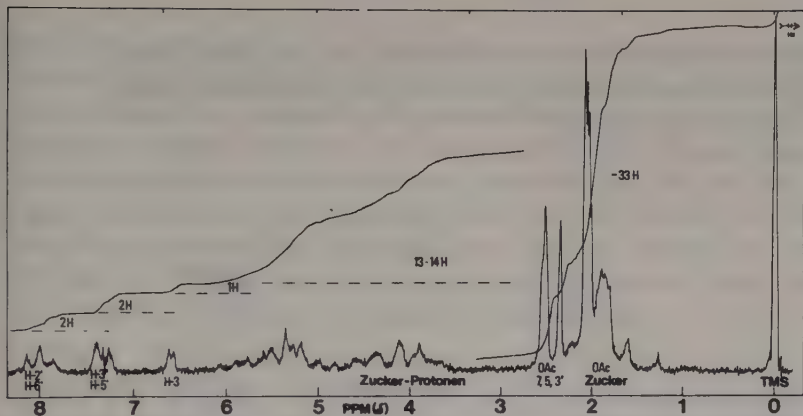


Abb. 8

NMR-Spektrum von Schaftosiddecaacetat in CDCl_3

Im NMR-Spektrum von Schaftosidacetat (s. Abb. 8) sind zwei Dubletten zu sehen: eines für H-2'- und H-6'-Proton bei $\delta = 8.08$ ppm, das andere für H-3'- und H-5'-Proton bei $\delta = 7.33$ ppm. Das Signal für H-3-Proton erscheint nicht wie üblich als ein Singulett, sondern ist aufgespalten ($\delta = 6.62$ und 6.55 ppm). Eine ähnliche Erscheinung wird nach MABRY (9) auch in den Trimethylsilylspektren aller 8-C-Glykoside beobachtet. Sie dürfte auf zwei Rotationskonformere zurückzuführen sein. Die 13 - 14 Zuckerprotonen erscheinen als ein Multiplett zwischen $\delta = 5.5$ und 3.5 ppm.

Die verschieden starken Signale bei $\delta = 1.7 - 2.7$ ppm, deren Integration ca. 33 Protonen ergibt, gehören zu den zehn Acetylgruppen des Schaftosiddecaacetates.

PROX (29) interpretierte den massenspektroskopischen Zerfall der Flavon-mono-C-glykoside und zeigte, daß man zwischen 6- und 8-C-Glykosiden unterscheiden kann. Um den MS-Zerfall des Flavon-di-C-glykosids diskutieren zu können, konnten wir nur das Spektrum von Violanthin, einem 6-C-Glucosyl-8-C-arabinosyl-apigenin, zum Vergleich heranziehen (22). Die Autoren fanden kein Molekülion. Als erster Peak erschien $\text{M}-3\text{H}_2\text{O}$. Es folgten noch drei charakteristische Wasserabspaltungen. Das Signal m/e 295 für das Benzylkation entstand nach Abspaltung von Glucose und Rhamnose (M -

283 ME). Von m/e 149 abwärts zeigten die Signale Ähnlichkeit mit denen der Flavon-mono-C-glykoside. Sie entstanden durch den Zerfall des Aglykons.

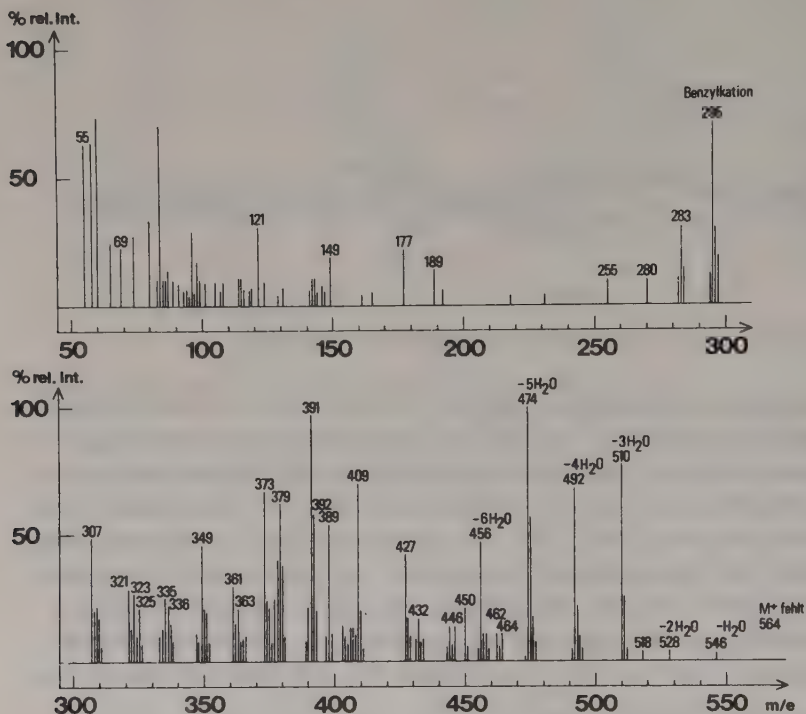


Abb. 9

Massenspektrum von Schaftosid

Im Massenspektrum von Schaftosid (s. Abb. 9) erschien ebenfalls kein Signal für das Molekülion. Der höchste Peak bei m/e 546 entsprach dem $M - H_2O$ -Ion. Ihm folgten noch 5 charakteristische Wasserabspaltungen. Die Intensität der Signale $M - 3H_2O$, $M - 4H_2O$, $M - 5H_2O$ und $M - 6H_2O$ war groß (40 - 80%), die der ersten zwei Wasserabspaltungen nur gering (2 - 8%).

Nach PROX (29) ist die intramolekulare Wasserabspaltung nur gering. Wasser wird bevorzugt zwischen der nicht chelatisierten OH-Gruppe des Aglykons und einer OH-Gruppe des Zuckers abgespalten. Dabei kommt es zu einem zusätzlichen Ringschluß. Auch bei Schaftosid erscheint das Benzylkation bei m/e 295 mit hoher Intensität (60%). Es entspricht der Abspaltung von Glucose und Arabinose (M - 269 ME). Der weitere Zerfall ist für C-Glykoside charakteristisch und entspricht formal einem Retro-Diels-Alder-Zerfall ohne Wasserstoffumlagerung.

CHOPIN u. Mitarb. (30) stellten aus C-Glykosidflavonen nach BRIMACOMBE (31) Permethylätherderivate her. Sie fanden, daß sich der MS-Zerfall der permethylierten 6- und 8-C-Isomeren in den Signalen bei M - 131 nach Abspaltung der Pentose und M - 175 nach Abspaltung der Hexose deutlich unterscheidet. So sind Rückschlüsse auf die Zuckerkomponente und ihre Verknüpfungsstelle möglich. Wenn die Hexose in 6-Stellung am Flavonskelett gebunden ist, tritt das Signal M - 175 im Vergleich zum Signal M - 131 mit höherer relativer Intensität auf. Ist dagegen die Hexose in 8-Stellung gebunden, zeigt das Signal M - 131 höhere Intensität.

In ähnlicher Weise konnten auch SESHADRI u. Mitarb. (32) das Flavon aus *Trigonella corniculata* als 6-C-Pentosyl-8-C-hexosyl-acacetin definieren. Wir permethylierten Schaftosid und Iso-schaftosid (s. Abb. 10 c), a), S. 16) nach HAKOMORI (33) und BRIMACOMBE (31). Der MS-Zerfall beider Substanzen verlief fast identisch. Bei beiden trat das Molekülion bei m/e 704 mit relativer Intensität von 18% auf. Nach Abspaltung von CH₃ (M - 15) entstand das Ion bei m/e 689. Das Base-Ion (M - 31) erschien bei m/e 673. Es folgten die Signale M - 45, M - 47, M - 63, M - 119. Erst ab den Peaks für M - 131 und M - 175 unterschied sich der MS-Zerfall beider Substanzen: Bei Permethylschaftosid (6-Glucosyl) trat das Signal M - 175 mit hoher relativer Intensität (40%) und das Signal für M - 131 mit geringer relativer Intensität (4%) auf (s. Abb. 10 c), S. 16). Bei Permethyliso-schaftosid (8-Glucosyl) hatte das Signal M - 131 höhere relative Intensität (32%) als das Signal bei M - 175 (18%) (s. Abb. 10 a), S. 16).

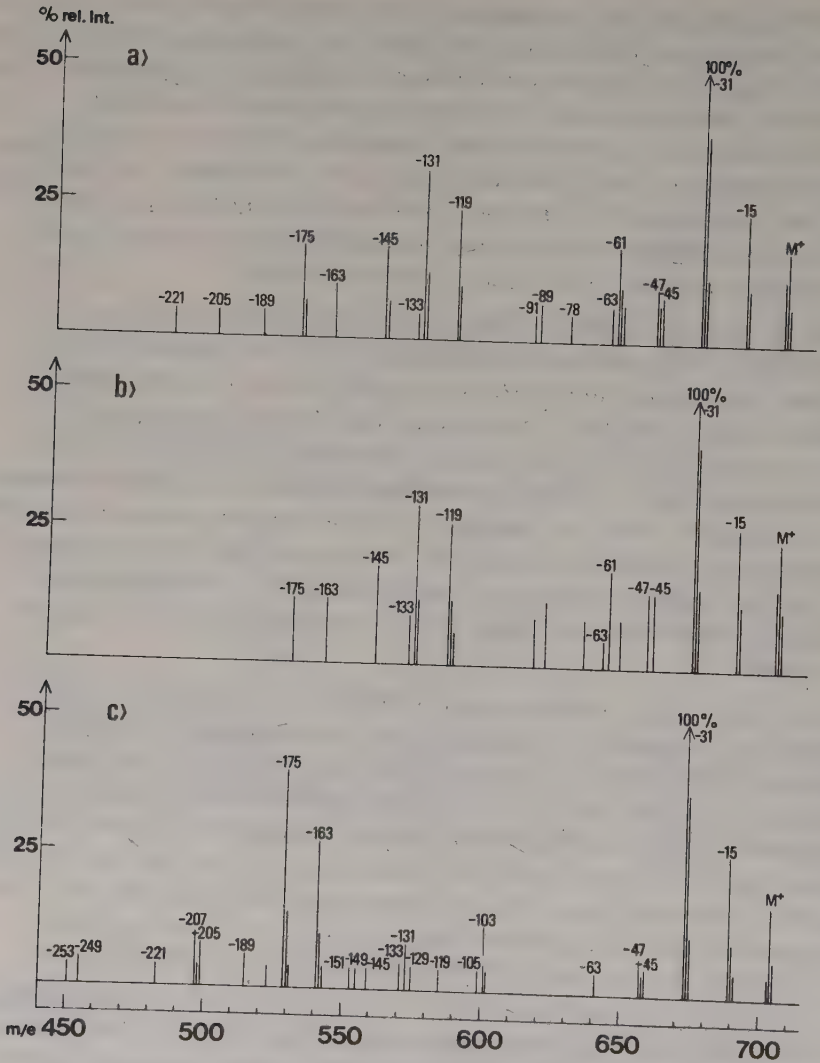


Abb. 10

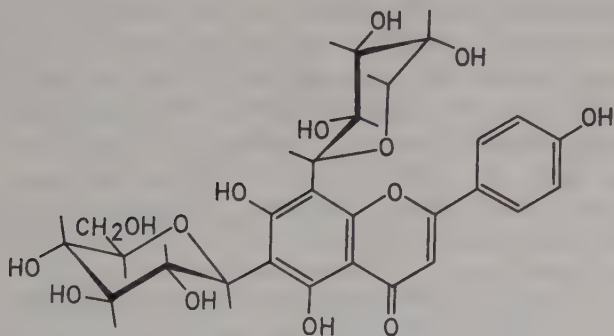
Massenspektren von:

- a) Permethyloschaftosid
- b) Permethyl-6-arabinosyl-8-glucosyl-apigenin synthetisch
- c) Permethylschaftosid

CHOPIN u. Mitarb. (34) synthetisierten aus Vitexin und 2,3,4-Tri-acetyl- β -L-arabinopyranosylbromid ein 6-C- α -L-arabinopyranosyl-8-C- β -D-glucopyranosylapigenin. Vom MS-Zerfall dieser permethylierten Substanz (s. Abb. 10 b), S. 16) stellten sie uns freundlicherweise die Daten zur Verfügung. Diese stimmten mit den unsrigen für Isoschaftosid erhaltenen Werten überein. Daraus geht hervor, daß die beiden Substanzen identisch sind.

Auf Grund des Circular-Dichroismus (CD) konnten GAFFIELD u. HOROWITZ (35) zwischen 8- und 6-Mono-C-glykosylflavonen unterscheiden. Während die 6-C-Glykoside bei 250 - 275 nm einen positiven Cotton-Effekt zeigten, war dieser bei 8-C-Glykosiden negativ. Für synthetisches 6-Arabinosylapigenin und 6-Arabinosyl-8-glucosylapigenin sowie für Isoschaftosid fand GAFFIELD (36) bei 269 - 272 nm einen annähernd gleichen, positiven Wert (+ 16300, + 20700), während dieser für Schaftosid bei 250 nm negativ war (- 16900). Da sich die CD-Spektren beider synthetischer Substanzen von Isoschaftosid nicht unterscheiden, kann man annehmen, daß auch in Isoschaftosid die Arabinose in 6-Stellung verknüpft sein muß. Der negative Cotton-Effekt bei Schaftosid dagegen spricht für eine 8-C-Verknüpfung der Arabinose.

Aus den chemischen und spektroskopischen Untersuchungen ergibt sich damit für Schaftosid die Struktur eines 6-C- β -D-Glucopyranosyl-8- α -L-arabinopyranosylapigenins:



Vor Abschluß unserer Arbeiten veröffentlichten PROLIAC u. Mitarb. (37) eine Arbeit über die Isolierung von vier D-C-glykosylflavonen aus *Catananche caerulea* L. Zwei davon identifizierten sie als Schaftosid und Isoschaftosid, die anderen beiden als die entsprechenden Luteolin-Analoga (8-Arabinosyl-6-glucosyl-luteolin und 8-Glucosyl-6-arabinosylluteolin). Nach CHOPIN (38) erwies sich aber die vorher als Isoschaftosid bezeichnete Substanz als nicht identisch mit dem synthetischen 8-Glucosyl-6-arabinosylapigenin. Sie wurde deshalb Neoschaftosid benannt.

2.0 Isolierung und endgültige Strukturaufklärung von Adonivernith aus *Adonis vernalis* L.

2.1 Bisherige Arbeiten zur Strukturaufklärung von Adonivernith

HÖRHAMMER, WAGNER u. LEEB (39) isolierten aus dem Kraut von *Adonis vernalis* L. ein Flavon-C-glykosid, das sie Adonivernith nannten. Sie charakterisierten es als O-Xylosid des Isoorientins, bei dem die Xylose mit der C-verknüpften Glucose ein Disaccharid bildet. Später isolierte ROSPRIM (27) das gleiche Adonivernith. Sie bewies, daß Orientin der Grundkörper von Adonivernith ist. Der Perjodatabbau nach VISCONTINI und die Perjodsäureoxidation nach MALAPRADE im sauren Milieu bestätigten als Zucker eine Hexose und eine Pentose. Durch Methylierung und anschließende Hydrolyse bewies ROSPRIM, daß alle vier Hydroxylgruppen des Flavongerüsts im Adonivernithmolekül frei sind und die Xylose nur an die C-verknüpfte Glucose gebunden sein kann. Auch das NMR-Spektrum des Trimethylsilyläthers stand mit der Struktur eines Orientinxylosids in voller Übereinstimmung. Offen bleiben mußte noch die Verknüpfungsstelle und -art zwischen Xylose und Glucose.

In der Zwischenzeit berichtete TIKHONOV (40) über die Isolierung eines anderen Luteolin-C-glykosides aus *Lemna gibba* L.. Er fand einen Schmelzpunkt von 205°C und für die optische Drehung den Wert $[\alpha]_D = -20^\circ$ (in Äthanol). Auf Grund von UV, IR und anderen spektroskopischen Untersuchungen identifizierte er das Glykosid als 6-O- β -D-Xylopyranosylorientin und hielt es mit Adonivernith für identisch.

2.2 Eigene Arbeiten zur endgültigen Strukturaufklärung von

Adonivernith

Die Isolierung führten wir im Prinzip nach der Vorschrift von LEEB (41) durch. Das Rohkristallinat wurde über Cellulose-, Kieselgel- bzw. Polyamidsäulen getrennt. Wir erhielten ein gelbes Kristallinat, das im Schmelzpunkt, UV und IR mit den Daten früherer Autoren übereinstimmte.

Bei diesem Isolierungsvorgang erhielten wir noch ein zweites, bisher in Adonis vernalis nicht beschriebenes Flavon-C-glykosid vom Schmelzpunkt 210°C . Auf Grund von Schmelzpunkt, den chromatographischen und spektroskopischen Daten und Vergleich mit einer Verbindung von HOROWITZ (28) konnte diese zweite Substanz als 2"- β -D-O-Xylopyranosylvitexin identifiziert werden.

Die optische Drehung für das von uns isolierte Adonivernith betrug in Pyridin $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -67.3^{\circ}$. Die von uns gemessenen CH-Werte der H.V.-getrockneten Substanz entsprachen der Bruttoformel $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{14} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Im weiteren Verlauf unserer Arbeiten wurden die beiden Xyloside parallel untersucht und ihr spektroskopisches Verhalten miteinander verglichen. Die Verschiebung der kurzwelligen Maxima im UV-Spektrum um $\Delta = + 10 \text{ nm}$ nach Na-acetatzusatz sprach bei beiden Verbindungen für eine freie OH-Gruppe in C_7 . Die Verschiebungen auf Zusatz von AlCl_3 deuteten auf eine freie OH-Gruppe in Position 5. Die Verschiebung der Bande I bei Adonivernith nach Zugabe von Borsäure betrug $\Delta = + 30 \text{ nm}$. Sie ist durch die Ortho-d-hydroxygruppierung am Ring B bedingt. Das Xylosylvitexin zeigte nach Zugabe von Borsäure keine Veränderung. Beide Substanzen gaben eine positive Reaktion mit Eisen-III-chlorid. Somit kann ausgeschlossen werden, daß die Xylose an das Flavongerüst glykosidisch gebunden ist.

Das IR-Spektrum der beiden Substanzen war außer im Bereich um $850 - 800 \text{ cm}^{-1}$ identisch. Xylosylvitexin zeigte eine starke Bande bei 830 cm^{-1} , was für einen p-substituierten Seiten-

phenylrest charakteristisch ist. Xylosylorientin lieferte in dem gleichen Bereich zwei Banden bei 840 und 810 cm^{-1} . Diese beiden Banden sprechen wiederum für einen ortho-disubstituierten Ring B.

Nach einstündiger saurer Hydrolyse beider Substanzen konnte neben Orientin und Vitexin nur Xylose nachgewiesen werden.

Beim Perjodatabbau nach VISCONTINI (15) entstanden Glycerin und Äthylenglykol, womit die Pyranoseform der Xylose und der Glucose bewiesen war. Zur näheren Charakterisierung der Zuckerverknüpfung wurde die Perjodsäureoxidation durchgeführt. Bei der Methode nach MALAPRADE (14) im sauren Milieu zeigte das Xylosylorientin einen Verbrauch von 9.1 Mol Perjodat/Mol Substanz. ROSPRIM (27) fand einen Verbrauch von 9.3 Mol für die gleiche Substanz. Die Werte entsprechen dem theoretischen Verbrauch für eine Hexose und eine Pentose, der bei 9 Mol liegt.

Bei der Perjodsäureoxidation nach der Methode von FLEURY-LANGE (42, 43) im schwach basischen Milieu stimmten die nach KOEPPEN u. ROUX (44, 12) bei Mono-C-glykosiden gemessenen Werte mit den theoretischen überein. Dagegen zeigte das C-O-Glykosid Xylosylvitexin nach HOROWITZ u. GENTILI (28) einen "anormal" hohen Verbrauch von 3,7 Mol Perjodat/Mol Xylosylvitexin. Dies erklärten die Autoren mit Nebenreaktionen bei der Oxidation am Zucker und den freien OH-Gruppen. Auch bei Adonivernith lag der gemessene Verbrauch an Perjodat etwa 0.7 - 0.9 Mol über dem theoretischen Wert. Bei einem Disaccharid beträgt dieser theoretisch 3 Mol für eine 1 $\rightarrow$ 2-Verknüpfung und 4 Mol für eine 1 $\rightarrow$ 6-Verknüpfung. Da die experimentellen Werte zwischen diesen beiden theoretischen Werten lagen, konnten wir daraus keine Rückschlüsse auf die Zuckerverknüpfung zwischen Glucose und Xylose ziehen.

Beide Substanzen ließen sich leicht und vollständig nach der Methode von BARGER (10) acetylieren. Im IR-Spektrum waren alle OH-Banden verschwunden. Die Eisen-III-chlorid-Reaktion war negativ. Die Schmelzpunkte stimmten mit den Literaturangaben überein (27, 28). Adonivernith gab ein Decaacetat vom

Schmelzpunkt 226°C, während das Xylosylvitexin ein Nonaacetat vom Schmelzpunkt 221°C lieferte.

Bei NMR-Untersuchungen von Flavonacetaten haben mehrere Autoren (28, 45, 46, 47, 48, 49) festgestellt, daß die Signale der aromatischen und der aliphatischen Acetylgruppen im Spektrum in verschiedenen Bereichen auftreten. Aromatische Acetylsignale erscheinen zwischen $\delta = 2.25 - 2.50$ ppm. Die Signale für 4'- und 7-Acetylgruppen treten normal bei $\delta = 2.30 - 2.35$ ppm, die für 5-Acetyl bei $\delta = 2.45$ ppm auf. Die aliphatischen Acetylbanden liegen zwischen $\delta = 1.65$ und 2.10 ppm. Außerdem zeigten HOROWITZ u. GENTILI (28, 47), daß mit NMR-Messungen der Flavon-C-glykosidacetate schon bei kleinen Substanzmengen zwischen 6- und 8-C-Glykosylflavonen unterschieden und die Zuckerverknüpfung von Disacchariden aufgeklärt werden kann. Während sich bei den reinen Flavon-C-glykosiden oder Trimethylsilylderivaten die Signale der Zuckerkomponenten nicht deutlich auflösen lassen, kann man bei Vollacetaten die einzelnen Acetylbanden den entsprechenden OH-Gruppen im Zuckeranteil zuordnen. So liegen die 2"-O-Acetyl- und die 6"-O-Acetylbande der 8-C-Glykosylflavone bei höherem Feld, als die der 6-C-Isomeren (siehe Tabelle 1).

T a b e l l e 1
ppm-Werte der Zuckeracetylgruppen in CDCl_3

8-C-Glykosylflavone	4"-O-Ac	3"-O-Ac	6"-O-Ac	2"-O-Ac
Vitexinheptaacetat	2.09	2.01	1.91	1.72
Xylovitexinanonaacetat	2.08	1.99	1.92	-
Orientin-octaacetat	2.09	2.02	1.95	1.72
Xyloorientin-decaacetat ^{**})	2.07	1.97	1.92	-
6-C-Glykosylflavone				
Isovitexinheptaacetat	2.08	2.08	2.04	1.83
Isorientin-octaacetat	2.08	2.08	2.02	1.82

^{**}) Gemessen im Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München

Übrige Werte: HOROWITZ u. GENTILI (47).

Die 2"-O-Acetylbande der 8-C-Glykoside liegt bei $\delta = 1.70 - 1.75$ ppm und die 6"-O-Acetylbande bei $\delta = 1.90 - 1.95$ ppm. Bei den 6-C-Glykosiden liegen die entsprechenden Banden bei $\delta = 1.83 - 1.82$ und $\delta = 2.02 - 2.04$ ppm. Durch den Ringstromeffekt des A-Ringes sind die relativ hohen Feldwerte für die 2"- und 6"-O-Acetylbanden der 6- und 8-C-Glykosylflavone bedingt. Bei den 8-C-Glykosiden kommt zusätzlich noch die Abschirmung durch den B-Ring hinzu.

Auch nach der Lage der 3"-O- und 4"-O-Acetylbanden kann man zwischen beiden Isomeren unterscheiden. Treten beide Banden in zwei verschiedenen Bereichen auf, so gehören sie einem 8-C-Glykosylflavon an. Erscheinen sie aber eng zusammen oder überlappen sie sich, so liegt ein 6-C-Glykosylflavon vor.

Im NMR-Spektrum von Adonivernith-Decaacetat erschienen die vier aromatischen Acetylsignale (7, 5, 3', 4') zwischen $\delta = 2.29 - 2.49$ ppm und die sechs aliphatischen Acetylgruppen zwischen $\delta = 1.82 - 2.12$ ppm. Das Signal bei $\delta = 1.92$ konnte somit der 6"-O-Acetylgruppe, das bei $\delta = 1.97$ der 3"-O-Acetylgruppe und das bei $\delta = 2.07$ ppm der 4"-O-Acetylgruppe der Glucose zugeordnet werden. Wie bei Xylosylvitexinnonaacetat (28, 47) fehlte im NMR-Spektrum unseres Xylosylorientindecaacetates das 2"-O-Acetylsignal (siehe Tabelle 1, S. 21). Alle anderen Acetylsignale traten an ganz charakteristischer Stelle auf. Das Fehlen der 2"-O-Acetylgruppe bedeutete, daß die Xylose nur an dieser Stelle an die Glucose gebunden sein kann.

Damit ist mit Hilfe der NMR-Spektroskopie die Zuckerverknüpfung im Adonivernithmolekül als 1 $\rightarrow$ 2-Bindung endgültig geklärt.

In den Massenspektren des Xylosylvitexins und Xylosylorientins trat kein Molekülpeak auf. Die O-glykosidisch gebundene Xylose wurde schon vorher thermisch abgespalten (50). Das erste Signal, das dem Mono-C-glykosid (Vitexin oder Orientin) und einer zusätzlichen Wasserabspaltung entsprach, erschien bei m/e 414 bzw. 430. Der weitere Zerfall war mit dem des Vitexin und Orientin identisch (s. Abb. 11, S. 23) (29).

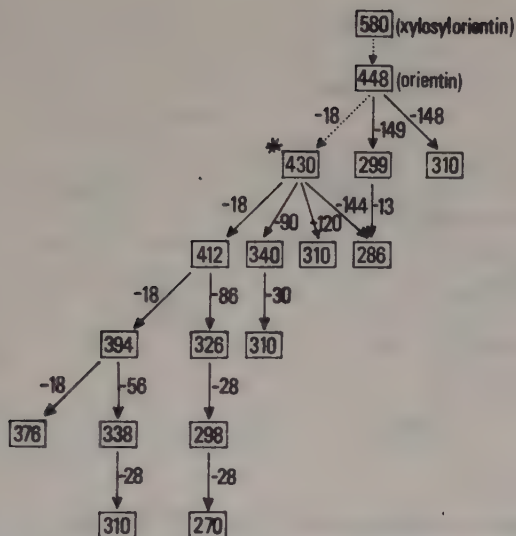
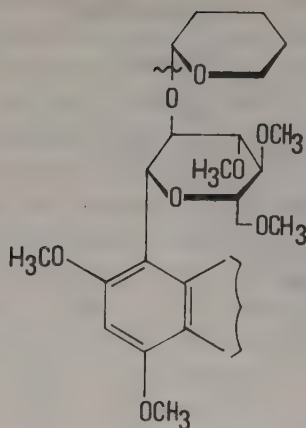


Abb. 11

Zerfallschema von Xylosylorientin

Auch in den Massenspektren der permethylierten Substanzen traten keine Signale für das Molekülion auf. Bei Xylosylvitexinpermethyläther sollte ein Peak bei m/e 690 und bei Xylosylorientinpermethyläther ein Peak bei m/e 720 auftreten. Statt dessen fanden wir für Xylosylvitexin einen intensiven Peak bei m/e 515, bzw. für Xylosylorientin bei m/e 545. Die beiden M - 175 Bruchstücke entstanden durch Abspaltung der Methylxylose und stellten das entsprechende Methyl-mono-C-glucosidion dar:



Ein anderer Fragmentierungsweg geht bei Xylosylvitexin vom Peak m/e 559 aus. Man findet eine Abspaltung von 15 ME (CH_3), die dann über m/e 544 unter weiterer Abspaltung von 29 ME (OCH_2) ebenfalls zu m/e 515 führt. Für Xylosylorientin verlief der Zerfall analog. Ausgehend von m/e 589 erfolgte Abspaltung von 15 ME zu m/e 574. Nach weiterer Abspaltung von 29 ME trat wieder der Peak m/e 545 auf. Die Peaks m/e 559, 545, 544 und 529 bei Xylosylvitexin (s. Abb. 12 b) und Abb. 13 b), S. 25) bzw. m/e 589, 574 und 559 bei Xylosylorientin (s. Abb. 12 a) und Abb. 13 a), S. 25) stellten die Teilbruchstücke aus der Fragmentierung der Methylxylose dar.

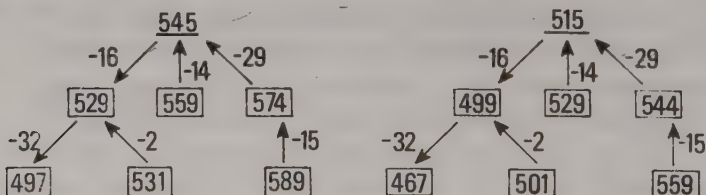


Abb. 12

Zerfallschema von a) Xylosylorientinpermethyläther
b) Xylosylvitexinpermethyläther

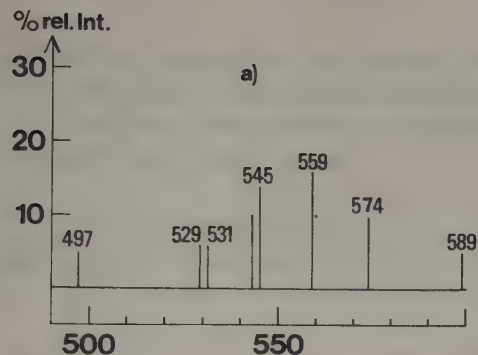
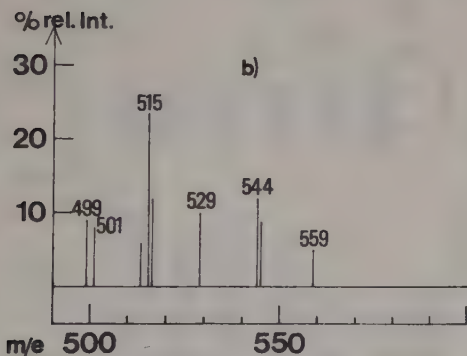


Abb. 13

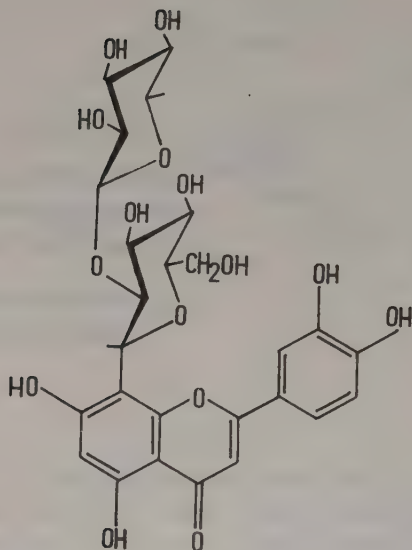
Massenspektrum von
a) Xylosylorientin-
permethyläther



b) Xylosylvitexin-
permethyläther

KOCHETKOV u. CHIZHOV (51) bewiesen, daß sich der MS-Zerfall eines Disaccharides mit $1 \rightarrow 6$ -Verknüpfung deutlich von dem eines Disaccharids mit $1 \rightarrow 2$ -, $1 \rightarrow 3$ - oder $1 \rightarrow 4$ -Verknüpfung unterscheidet. Da bei dem Xylosylorientin im Massenspektrum ein vollkommen identischer Zuckerzerfall auftritt, wie bei dem von HOROWITZ u. GENTILI (28) aufgeklärten $2''$ -O- β -D-Xylopyranosylvitexin, kann die $1 \rightarrow 6$ -Verknüpfung für Adonivernith ausgeschlossen werden.

Aus den NMR- und Massenspektren geht für Adonivernith die Struktur eines $2''$ - β -D-O-Xylopyranosyl-orientins hervor:



Die von TIKHONOV (40) für das C-Glykosid aus *Lemna gibba* L. aufgestellte Struktur ist daher falsch, wenn die Identität beider Glykoside gegeben ist.

In *Adonis vernalis* L. wurden bis jetzt Adonivernith (39) und Vitexin (52) nachgewiesen. EVDOKIMOV (53) fand in *Adonis aureus* (?) und *Adonis tianschanicus* (Adolf) Lipschitz ebenfalls Adonivernith, neben Orientin und einem weiteren nicht identifizierten Flavon, das aber in *Adonis vernalis* L. nach seinen Untersuchungen nicht vorkommt.

Wir verglichen dünnschichtchromatographisch in mehreren Laufmitteln die Flavonführung von sechs verschiedenen *Adonis*-arten (s. Abb. 14, S. 27). Dabei stellten wir fest, daß alle untersuchten Pflanzen Flavon-C- und Flavon-C-O-glykoside enthalten. Adonivernith und Xylosylvitexin sind in allen sechs Arten in unterschiedlichen Konzentrationen vorhanden. In größter Konzentration kommt Adonivernith in *Adonis vernalis* L. vor, sehr reichlich auch in *Adonis annua* L. und *Adonis pyrenaica* DC.. Xylosylvitexin zeigt die größte Konzentration in *Adonis annua* L. und

Adonis pyrenaica DC., in *Adonis vernalis* L ist die Konzentration geringer. Alle Arten, außer *Adonis pyrenaica* DC. enthalten noch die Flavon-mono-C-glykoside: Vitexin, Isovitexin, Orientin und Isoorientin.

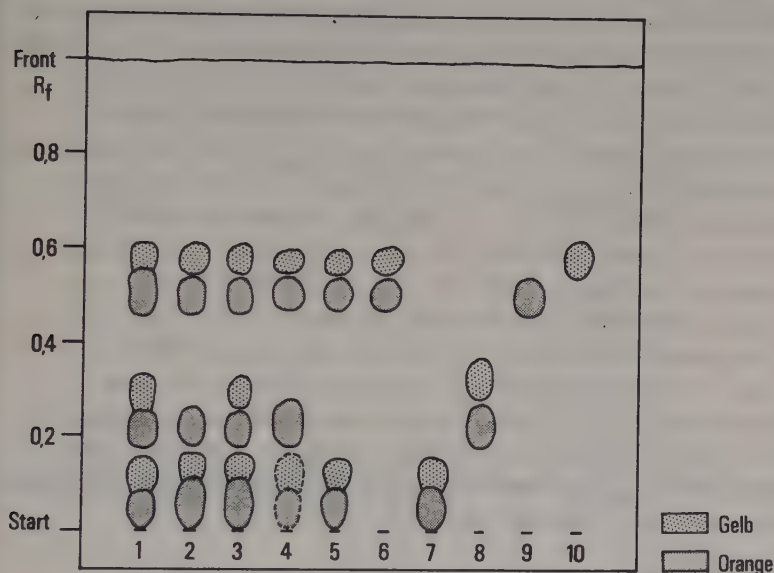


Abb. 14

Dünnschicht-Vergleichschromatographie der Flavon-C- und Flavon-C-O-glykoside von Adonisarten

Cellulose-Dünnschichtfolie

15% Essigsäure

Basisches Bleiacetat

= *Adonis vernalis* L.
 = *Adonis amurensis* Regel u. Radde
 = *Adonis aestivalis* L.
 = *Adonis annua* L.
 = *Adonis brevistyla* Franch.

6 = *Adonis pyrenaica* DC.
 7 = Orientin, Vitexin
 8 = Isoorientin, Isovitexin
 9 = Adonivernith
 10 = Xylosylvitexin

3.0 Isolierung und Strukturaufklärung von Leucanthosid aus

Cephalaria leucantha Schrader

3.1 Bisherige Arbeiten zur Strukturaufklärung von Leucanthosid

PLOUVIER (1) isolierte als erster das Leucanthosid aus dem Kraut von *Cephalaria leucantha* Schrader und charakterisierte es mit Hilfe von UV- und NMR-Spektren als ein Tri-hydroxy-mono-methoxyflavon mit einer C-C-verknüpften Hexose. Das UV-Spektrum wies zwei Absorptionsbanden bei $\lambda_{\max} = 256$ und 348 nm sowie Schultern bei $\lambda_{\max} = 244$ und 268 nm auf. Aus der Verschiebung der Bande I um $\Delta = + 37$ nm nach Zugabe von AlCl_3 folgerte er auf eine freie 5-OH-Gruppe. Durch die bathochrome Verschiebung der gleichen Bande um $\Delta = 68$ nm nach Zusatz von Na-acetat war eine freie 4'-OH-Gruppe nachgewiesen. Nach seinen Untersuchungen sollten die 7- und 3-Stellung nicht hydroxyliert sein. Im NMR-Spektrum von Leucanthosidacetat waren eine Methoxygruppe ($\delta = 3.97$), zwei aromatische Acetylgruppen ($\delta = 2.33$) und vier aliphatisch Acetylgruppen vorhanden. Das Acetylsignal bei $\delta = 1.78$ deutete auf eine direkte Verknüpfung des Zuckers mit dem Aromaten hin.

3.2 Eigene Arbeiten zur Strukturaufklärung von Leucanthosid

Die eigene Isolierung aus der gleichen Pflanze lieferte eine kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 264°C . Die Absorptionsbanden im UV-Spektrum der von uns isolierten Substanz stimmten mit denen von PLOUVIER gefundenen Werten vollkommen überein. Aus der AlCl_3 - und Na-acetat-Verschiebung des UV-Spektrums war eindeutig zu erkennen, daß die 5-OH-Gruppe frei, das 7-Hydroxyl dagegen besetzt sein mußte. Durch die bathochrome Verschiebung der langwelligen Maxima von 348 nach 400 nm auf Zusatz von Na-acetat und Borsäure wurde die 3'- und 4'-Hydroxylgruppierung festgestellt. Die saure Hydrolyse veränderte die Ausgangssubstanz nicht. Die Eisen-III-chlorid-Reaktion (4, 5) und der Reduktionstest nach WILLSTÄTTER (3) waren positiv. Ebenso positiv verlief die GIBBS-Reaktion (54). Das bedeutete, daß am Flavongerüst auch die C-8-Stelle frei (p-Stellung zur

5-OH) und damit der Zucker nur am C₆ verknüpft sein konnte. Im IR-Spektrum trat bei 1300 cm⁻¹ eine charakteristische Bande für CH₂-Deformationsschwingungen auf. Die Banden 840 cm⁻¹ und 810 cm⁻¹ im IR-Spektrum waren für ein ortho-di-substituiertes Seitenphenyl beweisend. Im NMR-Spektrum von Leucanthosidacetat (s. Abb. 15) waren die Signale für die H-2'- bzw. H-6'-Protonen bei $\delta = 7.70$ ppm schlecht aufgelöst.

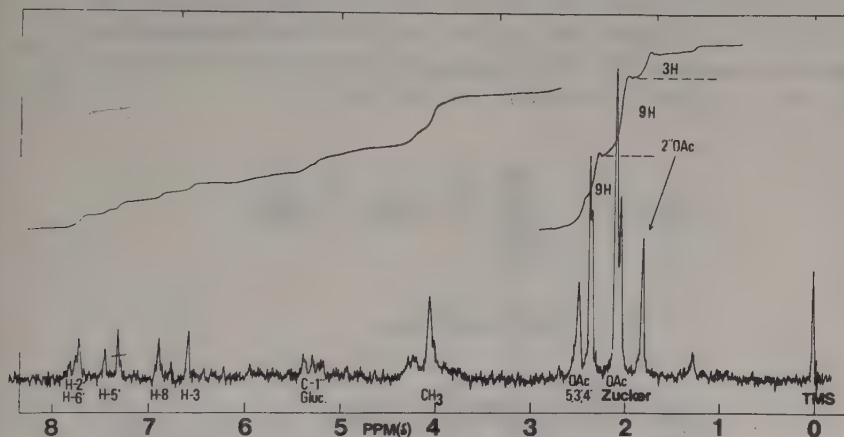


Abb. 15

NMR-Spektrum von Leucanthosidheptaacetat in CDCl₃

Das H-5'-Proton gab ein Signal bei $\delta = 7.46$ ppm, das H-8-Proton bei $\delta = 6.90$ ppm und das H-3-Proton ein Singulett bei $\delta = 6.69$ ppm. Die Methoxygruppe erschien als ein scharfes Singulett bei $\delta = 4.06$ ppm. Das C-1"-Proton der Glucose signalisierte als ein Dublett bei $\delta = 5.30$ ppm. Die große Kopplungskonstante ($J = 10$ Hz) sprach für eine trans-diaxiale Kopplung mit dem C-2" der Glucose und bewies die β -Verknüpfung des Zuckers am Aromaten (55). Die übrigen Zuckerprotonen waren schlecht aufgelöst. Die drei aromatischen Acetylgruppe 5,3',4' erschienen zwischen $\delta = 2.49$ und 2.35 ppm, die vier aliphatischen 4", 3", 6" und 2" zwischen $\delta = 2.09$ und 1.81 ppm. Das Signal bei $\delta = 1.81$ konnte man der 2"-O-Acetylgruppe der Glucose zuordnen,

das Signal bei $\delta = 2.03$ der 6"-O-Acetylgruppe. Aus der Lage dieser beiden Banden geht auch hervor, daß die Glucose in 6-Stellung verknüpft ist, da bei 8-C-Glykosiden diese beiden Banden bei etwas niedrigerem Feld erscheinen (28).

C-Mono-glucosylverbindungen zeigen in ihren Massenspektren das Base Ion bei $M - 149$. Dieses entspricht gleichzeitig dem Benzylkation (A) des Aglykons. Bei der Entstehung des Benzylkations wird der Pyranosering der Glucose gespalten, das C_1 -Atom bleibt am Aglykon und ein H-Atom wird vom abgespaltenen Zucker übertragen (29). Bei Leucanthosid erschien das Benzylkation bei m/e 313 (siehe Abb. 17, S. 31).

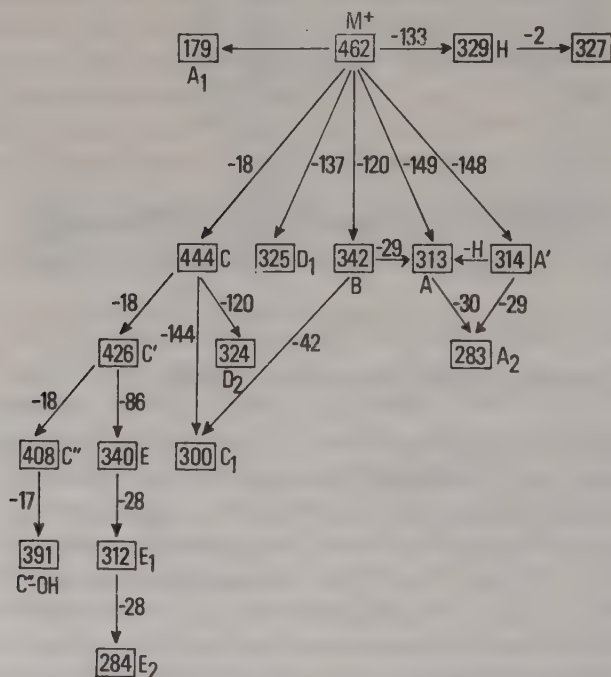


Abb. 16

Zerfallschema von Leucanthosid

Die Abspaltung des Zuckers verlief nach folgendem Schema (s. Abb. 16, S. 30 und Abb. 17). Zuerst wurde aus dem Molekülion ein Fragment $C_4H_8O_4$ (120 ME) abgespalten und es entstand das Ion B. Bei 8-C-Glykosiden war das Signal für dieses Ion sehr intensiv, bei 6-C-Glykosiden sehr schwach (29). Beim Leucanthosid zeigte Ion B eine relative Intensität von nur 2%, was auf die 6-C-Verknüpfung des Zuckers deutete. Hierauf wurde vom Ion B CHO (29 ME) abgespalten, so daß das Ion A entstand.

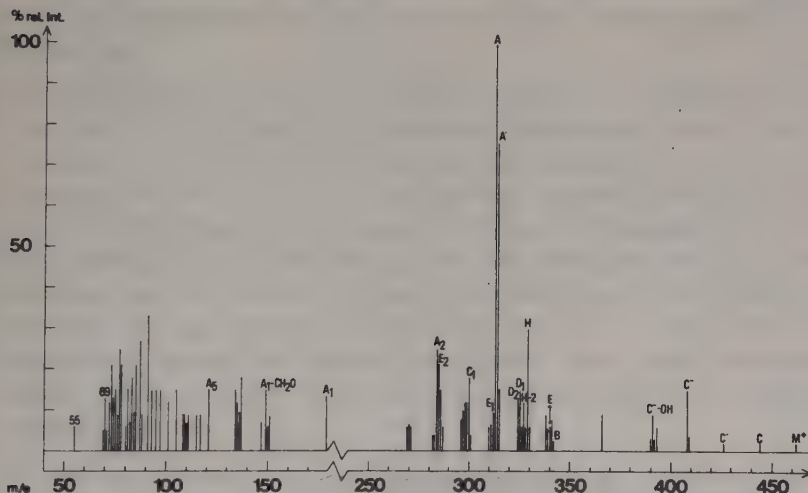


Abb. 17

Massenspektrum von Leucanthosid

Das Benzylkation konnte aber auch aus dem Radikal-Ion A nach Verlust eines H-Atoms erhalten werden. Die weitere Fragmentierung des Benzylkations verlief in einem Retro-Diels-Alder-Zerfall ohne Wasserstoffumlagerung. Die Ionen A_1 und A_1-CH_2O stellten den Zerfall des Flavonrings A und Ion A_5 den des Rings C dar. Das Signal für das Molekülion (M^+) bei m/e 456 war beim Leucanthosid schwach ausgebildet. Dann folgten drei für die Flavon-mono-C-glykoside typische Wasserabspaltungen, von denen aber nur $M-3H_2O$ (C'') eine relative Intensität von

15% zeigte. Aus dem Ion C" wurde ein OH-Bruchstück abgespalten, was nach PROX typisch für Flavon-mono-methyläther ist. Die meisten Signale im Massenspektrum von Leucanthosid ließen sich nach dem Zerfallschema von PROX einordnen und wurden bei uns mit gleichen Buchstaben benannt.

Im Massenspektrum des Leucanthosidpermethyläthers lag das Base-Ion bei m/e 375 (s.Abb. 18, S. 32). Es entsprach dem Permethylflavon nach der Abspaltung der Permethylglucose (M - 175).



Abb. 18

Massenspektrum von Leucanthosidpermethyläther

Das Molekülion (M^+) erschien bei m/e 560 mit relativer Intensität von 7%. Es folgten Signale für die Bruchstücke M - 15 (16%), M - 31 (70%), M - 47 (12%), M - 78 (12%), M - 103 (14%), M - 133 (8%), M - 161 (16%) und M - 163 (21%).

BRIMACOMBE (31) untersuchte den MS-Zerfall von Permthylvitexin und fand ebenfalls das Ion M - 175 als Base-Peak neben einem Molekülpeak mit sehr hoher relativer Intensität (84%). Bei den übrigen dazwischen liegenden Signalen betrug die relative

Intensität weniger als 5%. Ähnliche Resultate erhielten CHOPIN u. Mitarb. (56) bei 8-C-Xylosylluteolin. Dagegen erhielten die Autoren bei 6-C-Glykosiden immer einen viel niedrigeren Molekülpeak und ein intensives Signal bei M - 31. Auch die Signale bei M - 15, M - 47, M - 103, M - 133, M - 161 und M - 163 hatten eine relative Intensität größer als 10% (30, 57, 58, 59). Auf Grund dieser Signale M - 15, M - 31 und M - 47 kann man die permethylierten 6-C- von den permethylierten 8-C-Glykosiden unterscheiden (30). Leucanthosid verhielt sich im Massenspektrum wie alle bis jetzt untersuchten 6-C-Glykoside.

Von den wenigen, in der Literatur bekannten O-Methyläthern von C-Glykosiden zeigte Leucanthosid große Ähnlichkeit mit dem sich von Luteolin ableitenden Swertiajaponin. Dieses wurde erstmals von KOMATSU (55) aus *Swertia japonica* Makino isoliert und als 7-Methoxy-6-C- β -D-glucosylluteolin aufgeklärt. Bei dem chromatographischen Vergleich von Leucanthosid mit authentischem Swertiajaponin zeigten beide Substanzen in mehreren Laufmitteln den gleichen R_f -Wert (s. Abb. 19, S. 35). Der Mischschmelzpunkt der beiden Substanzen ergab keine Depression. Daraus war die Identität von Leucanthosid mit Swertiajaponin bewiesen.

Da Swertiajaponin aus Swertia japonica Makino (55) und Swertia purpurascens Wall. (60) isoliert wurde, untersuchten wir auch zwei weitere Swertiaarten. Dabei stellte sich heraus, daß Swertia perennis L. und Swertia petiolata Royle keine C-Glykoside enthalten.

Bei der orientierenden Chromatographie mehrerer Arten von *Cephalaria*, *Knautia* und *Scabiosa* zeigte sich, daß diese Pflanzen reichlich Flavon-C-glykoside enthalten (s. Abb. 19, S. 35). In *Cephalaria leucantha* Schrader liegt Swertiajaponin in sehr hoher Konzentration vor. Daneben enthält sie nur noch geringe Mengen an Isoorientin. Cephalaria uralensis Schrader weist in geringer Menge Isoorientin und Isovitexin, in hoher Konzentration Swertiajaponin und Swertisin auf, ein 7-Methoxy-6-C-glucosylapigenin, das von KOMATSU ebenfalls aus *Swertia japo-*

nica isoliert worden war. Cephalaria litvinovii Bobrov, Knautia arvensis (L.) Coult. und Scabiosa spec. enthalten alle die gleichen Flavon-C-glykoside: Orientin, Vitexin, Isoorientin, Isovitexin, Swertiajaponin, Swertisin und Saponarin (Isovitexin-7-O-glucosid). Scabiosa ochroleuca L. besitzt nur die nicht methylierten C-Glykoside Orientin, Isoorientin, Vitexin und Isovitexin. Nach einstündiger saurer Hydrolyse von Swertiajaponin konnte kein Zucker nachgewiesen werden. Nach längerer Hydrolyse zeigten sich am Chromatogramm zwei Flecken (s. Abb. 19, S. 35). Der höhere entsprach der Ausgangssubstanz, der niedrigere (R_f -Wert 0.15) ist vermutlich das 8-C-Isomere, das durch Wessely-Moser-Umlagerung gebildet worden war. Das 8-C-Isomere von Swertiajaponin wurde auch von KOMATSU (55) nur nach Hydrolyse erhalten, genuin ist es in Pflanzen noch nicht gefunden worden.

Nach Abschluß unserer Arbeiten erschien eine Veröffentlichung von BOUILLANT u. CHOPIN (61), in der die Identität von Leucanthosid mit Swertiajaponin ebenfalls beschrieben wurde.

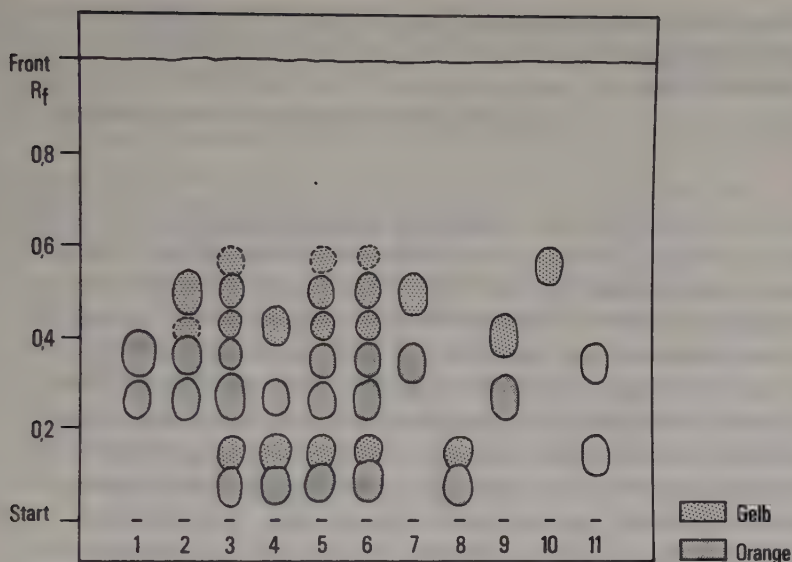


Abb. 19

Dünnschichtchromatogramm der Flavon-C-glykoside aus *Cephalaria*,
Knautia, *Scabiosa*

Cellulose-Dünnschichtfolie

15% Essigsäure

Basisches Bleiacetat

- 1 = *Cephalaria leucantha* Schrader
- 2 = *Cephalaria uralensis* Schrader
- 3 = *Cephalaria litvinovii* Bobrov
- 4 = *Scabiosa ochroleuca* L.
- 5 = *Scabiosa* spec.
- 6 = *Knautia arvensis* (L.) Coult.
- 7 = Swertiajaponin, Swertisin
- 8 = Orientin, Vitexin
- 9 = Isoorientin, Isovitexin
- 10 = Saponarin
- 11 = Swertiajaponin-Hydrolysat

4.0 Isolierung und Identifizierung von Flavon-di-C-glykosiden aus Weizenkeimen

4.1 Bisherige Arbeiten über die Flavon-C-glykoside in Getreide- arten

Die meisten Getreidearten enthalten Flavon-C-glykoside. SEIKEL u. Mitarb. (17, 62) isolierten aus *Hordeum vulgare* L. Saponarin und Lutonarin, CARLIN u. Mitarb. (63) fanden aber in etioliierten Keimlingen von *Hordeum vulgare* neben diesen beiden noch Lutonarin-3'-methyläther. In den Blättern von Avena- und Triticum-Arten wiesen HARBORNE u. HALL (64) acht verschiedene C-Glykosylflavone nach, die sie als Saponarin, Isoorientin, Luteolin-8-C-rhamnosylhexosid, Apigenin-8-C-rhamnosylglucosid und Apigenin-8-C-arabinosylhexosid charakterisieren konnten. Ein weiteres erwies sich identisch mit den von KING (65) aus Weizenkeimen isolierten Flavonoid B. Die übrigen C-Glykosylflavone beschrieben die Autoren als Luteolinisomere mit unbekannter Zuckerkomponente. JULIAN u. Mitarb. (66) fanden in den Blättern von *Triticum aestivum* L. (= *vulgare* Vill.) zahlreiche bekannte Luteolin- und Apigenin-C-glykosylderivate (Isoorientin, Lutonarin, Lucenin 1, Lucenin 3 und Vicenin 2). Außerdem klärten sie die Struktur des Wyomins, eines Orientin-7-O-rutinosids und eines Isoswertisin-4'-O-glucosids auf. WEISENBÖCK u. Mitarb. (67) verglichen in ihrer Arbeit die Flavon-C-glykoside aus etioliierten und grünen Keimlingen von *Avena sativa*. Dabei isolierten sie aus Etioplasten ein Flavon-C-triosid: Apigenin-7-(?)-methoxy-8-C-rhamnogluco-sylglucosid, und aus den grünen Keimlingen zwei Apigenin-C-glykosyl-0-Derivate, Apigenin-6-C-arabinosylglucosid und Apigenin-8-C-glucosylglucosid. Aus Weizenkeimen gewann KING (65) zwei verschiedene Glykosylflavone A und B, die er aber nicht kristallin erhalten konnte. Nach den UV-Spektren, dem chromatographischen Verhalten und den charakteristischen Farben im UV-Licht und nach Besprühen schloß er bei beiden auf ein Apigeninskelett, das 8-substituiert war. Im Molekül von Flavonoid A konnte er einen Sinapoylrest fest-

stellen, wobei er allerdings nicht entscheiden konnte, ob dieser am Flavon oder an der Seitenkette gebundwn war. Nach der sauren Hydrolyse von Flavonoid A fand er Sinapinsäure, Flavonoid B und ein drittes Flavonoid C.

2 Eigene Arbeiten zur Isolierung und Identifizierung von Flavon-C-glykosiden aus Weizenkeimen

Die Keimlinge wurden zunächst mit Petroläther und dann mit Methanol extrahiert. Den Methanolextrakt trennten wir über eine Cellulosesäule mit 15% Essigsäure. Dabei gelang es, die C-Glykosylfraktionen in zwei Gruppen I und II zu trennen, entsprechend den Glyko flavonoiden A und B von KING. Beim chromatographischen Vergleich in mehreren Laufmitteln erwiesen sich die beiden Gruppen nicht als einheitliche Substanzen, sondern waren aus mehreren Komponenten zusammengesetzt. Die Fraktionen I und II über Säulen in einzelne Komponenten zu trennen gelang nicht. Beide Fraktionen zeigten unbesprüht im UV-Licht eine dunkle Absorption. Nach Besprühen mit $AlCl_3$ gaben sie eine für Apigeninderivate charakteristische, leuchtend gelbe Fluoreszenz. Nach Besprühen mit basischem Bleiacetat fluoreszierten die Flavone der Fraktion II hellgelb. Die Flavone der Fraktion I dagegen fluoreszierten stark rot, was für Flavonderivate ungewöhnlich ist.

Die Flavonoid-Fraktion II enthielt fünf verschiedene C-Glykoside, die wir mit Buchstaben von A bis E bezeichneten (siehe Abb. 20, S. 38). Ihr UV-Spektrum mit den Absorptionsbanden 274 und 330 nm war ähnlich dem von Apigenin. Mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie gelang es uns, die einzelnen Komponenten dieser Fraktion chromatographisch rein zu isolieren. Durch die Co-Chromatographie mit bekannten Di-C-glykosiden in mehreren Systemen konnten einige Flecken identifiziert werden.

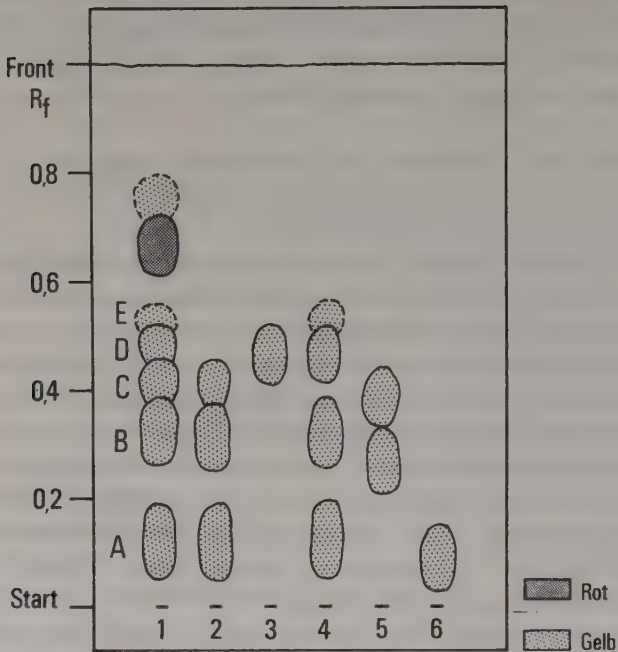


Abb. 20

Dünnschicht-Vergleichschromatographie der Glykosylflavone aus Weizenkeimen und bekannten Flavon-C-glykosiden

Cellulose-Dünnschichtfolie

15% Essigsäure

Basisches Bleiacetat

1 = Extrakt aus Weizenkeimen

2 = Fraktion I, alkal.Hydrolyse

3 = Schaftosid

4 = Schaftosid, saure Hydrolyse

5 = Vicenin 1 und Vicenin 2

6 = Vitexin

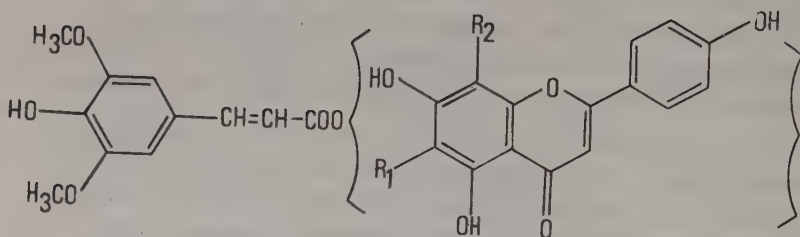
Fleck D zeigte gleiches chromatographisches Verhalten, wie Schaftosid (8-Arabinosyl-6-glucosylapigenin), Fleck C wie Vicenin 1 (8-Glucosyl-6-xylosylapigenin) und Fleck B wie Isoschaftosid (8-Glucosyl-6-arabinosylapigenin). Fleck E entsprach einem der Flecken, die neben Isoschaftosid bei der Isomerisierung von Schaftosid entstehen. Der Fleck A (identisch mit Flavonoid C von KING) entsprach ebenfalls einem der Flecken, die bei der Isomerisierung von Schaftosid entstehen. Für diese Substanz fanden wir die gleichen Eigenschaften wie KING. In wässrigen Laufmitteln hatte das Flavonoid den gleichen R_f -Wert wie Vitexin, unterschied sich aber davon in Butanol-haltigen Laufmitteln. Nach einstündiger saurer Hydrolyse der gesamten Fraktion II zeigte sich keine Veränderung. Es konnte auch kein Zucker nachgewiesen werden.

Die Flavonoid-Fraktion I erschien in den meisten Laufmitteln als einheitlicher Fleck. Dagegen wurde sie in Butanol/Essigsäure (27%) (1:1) in zwei Flecken getrennt, einen unteren mit starker und einen oberen mit sehr schwacher Konzentration. Beide Flecken gaben nach dem Besprühen mit Bleiacetat im UV-Licht eine kräftige, rote Fluoreszenz. Im UV-Spektrum lagen die Absorptionsbanden bei $\lambda_{\max} = 274, 290$ und 235 nm . Im IR-Spektrum zeigte sich eine deutlich ausgeprägte CH_3 -Deformationsschwingungsbande bei 1340 cm^{-1} und eine Arylester-Bande bei 1690 cm^{-1} , die beide von Sinapinsäure stammten. Die Bande bei 830 cm^{-1} lieferte den Hinweis auf eine mono-substituierte Seitenphenylgruppe. Nach der sauren und der alkalischen Hydrolyse erhielten wir in jedem Fall die gleichen Produkte: Sinapinsäure und drei Flavone.

Chromatographisch konnten diese mit den Flecken C = Vicenin 1, B = Isoschaftosid und A der Fraktion II identifiziert werden (s. Abb. 20, S. 38).

Sinapinsäure wurde chromatographisch in mehreren Laufmitteln nachgewiesen (68). Die Fraktion I gab eine positive GIBBS-Reaktion (54), die aber nach der Hydrolyse verschwand. Die einzelnen Flavone der Fraktion I gaben keine Reaktion mit GIBBS-Reagens. Dieser Test ist nur bei Sinapinsäure positiv, wenn sie in genügend großer Konzentration vorhanden ist.

Die meisten bekannten Flavonacylglykoside gehören zu den O-Glykosiden und enthalten als Acylrest p-Cumar-, Ferula- oder Kaffee-Säure (69, 70, 71, 72). Nach den vorliegenden Ergebnissen dürfte es sich bei der von KING als einheitlich angesehenen Verbindung Flavonoid A um ein Gemisch aus Sinapoyl-Vicenin 1, Sinapoyl-Isoschaftosid und einem nicht aufgeklärten Sinapoyl-di-C-glykosid handeln:



R_1 = Xylose

R_2 = Glucose

Sinapoyl-Vicenin 1

R_1 = Arabinose

R_2 = Glucose

Sinapoyl-Isoschaftosid

5.0 Isolierung und Strukturaufklärung von Pilosid aus

Genista pilosa L.

5.1 Bisherige Arbeiten zur Strukturaufklärung von Pilosid

PLOUVIER (1) isolierte aus den oberirdischen Teilen von *Genista pilosa* L. in großer Menge ein Flavonoid, das er Pilosid nannte. Es fiel sofort nach dem Entfernen der Chlo-
rophyllle aus der wässrigen Lösung aus. Der Schmelzpunkt be-
trug 227°C. Im UV-Spektrum erhielt PLOUVIER eine Absorptions-
bande bei $\lambda_{\max} = 264$ nm und eine schwache Schulter bei 340 nm.
Er fand dieses UV-Spektrum ähnlich bekannten Flavanonen oder
Isoflavonen. Nach fünfstündiger, saurer Hydrolyse konnte er
kein Aglykon und keinen Zucker nachweisen. Im NMR-Spektrum
von Pilosidacetat waren vier Signale für aromatische Acetyl-
gruppen ($\delta = 2.30; 2.30; 2.39; 2.42$ ppm) und vier für ali-
phatische vorhanden. Aus der Acetylbande bei $\delta = 1.75$ schloß
er auf die direkte Verknüpfung einer Hexose an einem Aromaten.
Nach Na-acetatzusatz fand er eine bathochrome UV-Verschiebung
der Bande I um $\Delta = 10$ nm. Der Reduktionstest gab eine starke
rote Färbung. Aus diesen Daten und aus dem Signal $\delta = 2.42$
ppm im NMR-Spektrum schloß er auf freie OH-Gruppen in 7, 3-
und 5-Stellung.

5.2 Eigene Arbeiten zur Strukturaufklärung von Pilosid

Wir versuchten Pilosid ebenfalls aus *Genista pilosa* zu iso-
lieren. Dabei erhielten wir eine gelbe, kristalline Substanz
vom Schmelzpunkt 270°C. Eine authentische Probe von PLOUVIER's
Pilosid stand uns nicht zur Verfügung, doch fanden wir bei
der orientierenden Chromatographie, daß kleine Mengen Luteolin
und große Mengen "Pilosid" die einzigen Flavoninhaltsstoffe
in *Genista pilosa* bildeten (s.Abb. 21 A, B, S. 42). Unser
"Pilosid" fluoreszierte unbesprüht im UV-Licht stark blau.
Nach Behandlung mit Ammoniakdämpfen verfärbte sich der Stoff
gelblich. Nach Besprühen mit basischem Bleiacetat zeigte dies-
ses Flavon die für die Luteolinderivate bekannte orangegelbe
Fluoreszenz. Nach der sauren Hydrolyse konnte kein "Pilosid"
mehr nachgewiesen werden. Wir fanden nur Luteolin und Glucose
(s.Abb. 21 A, S. 42).

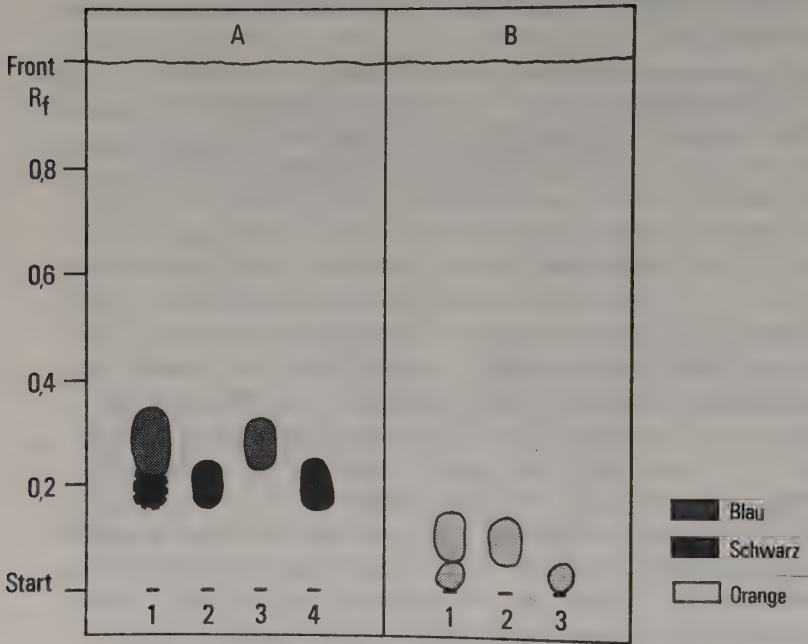


Abb. 21

Dünnschicht-Vergleichschromatographie der Flavone aus *Genista pilosa*
Cellulose-Dünnschichtfolie

A
40% Essigsäure
kein Sprühreagens

1 = Extr. *Genista pilosa* L.
2 = Luteolin-5-O-glucosid
3 = Luteolin
4 = Hydrolysat Extr. *Gen. pil.*

B
15% Essigsäure
Basisches Bleiacetat

1 = Extr. *Genista pilosa* L.
2 = Luteolin-5-O-glucosid
3 = Luteolin

Im UV-Spektrum zeigte Luteolin-glucosid Maxima bei 240, 250, 262 und 343 nm. Die bathochrome Verschiebung der Bande II um $\Delta = 20$ nm nach Zugabe von Na-acetat bestätigte eine freie 7-OH-Gruppe. Aus der bathochromen Verschiebung der Bande I um $\Delta = 21$ nm nach Na-acetat- und Borsäure-Zusatz ging hervor, daß der Ring B eine 3', 4'-Ortho-di-hydroxygruppierung tragen müßte. Mit AlCl_3 gab das Luteolin-glucosid keine für eine freie 5-OH-Gruppe typischen Verschiebungen. Sie müßte demnach substituiert sein.

Das IR-Spektrum enthielt die für ein O-Glykosid typische C-O-Schwingungsbande bei 1035 cm^{-1} , sowie für eine 3'- und 4'-Hydroxylgruppierung γ -Schwingungen bei 855 und 830 cm^{-1} .

Im NMR-Spektrum des Luteolin-O-glucosides überlappten sich bei $\delta = 7.42$ ppm die Signale für das H-2'- und H-6'-Proton (s.Abb. 22). Das H-5'-Proton erschien als ein Singulett bei $\delta = 7.04$ ppm, obwohl aus der Literatur bekannt ist, daß bei 3', 4'-Flavonen das H-5'-Proton normal als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 8.5 Hz erscheint (9).

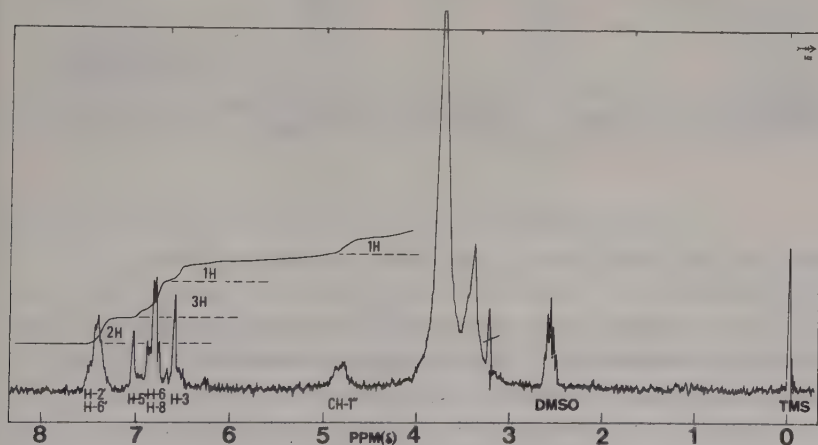


Abb. 22

NMR-Spektrum von Luteolin-O-glucosid in DMSO

Die beiden Protonen des A-Ringes H-6 und H-8 erschienen bei $\delta = 6.82$ ppm und das H-3-Proton als ein Singulett bei $\delta = 6.59$ ppm. Das C-1"-Proton der Glucose trat als ein schlecht aufgelöstes Dublett bei $\delta = 4.81$ ppm mit der Kopplungskonstante von 7 Hz auf. Dies deutete auf die β -Verknüpfung der D-Glucose hin (9, 55). Die restlichen Zuckerprotonen lieferten ein Multipllett bei $\delta = 4.0$ bis 3.0 ppm.

Im NMR-Spektrum des Luteolin-0-glucosidacetates waren die Signale für H-2'-, H-6'- und H-5'-Proton um 0.4 ppm zu niedrigerem Feld verschoben (s.Abb. 23).

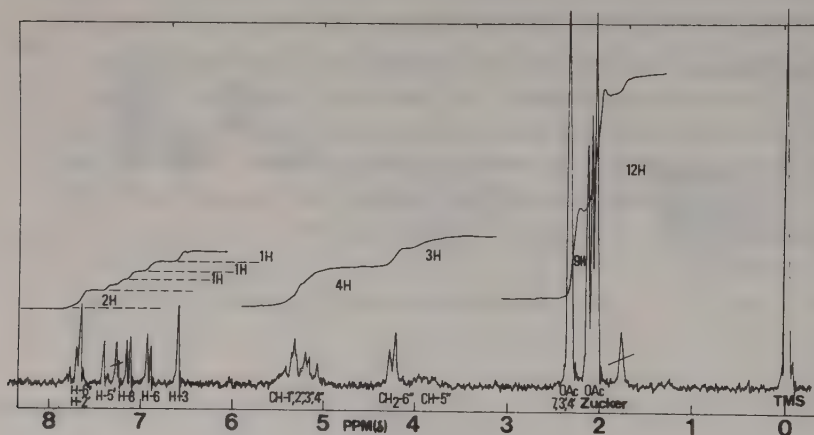


Abb. 23

NMR-Spektrum von Luteolin-0-glucosidheptaacetat in CDCl_3

Die Protonen H-8 bei $\delta = 7.14$ und H-6 bei $\delta = 6.92$ ppm erschienen als Dublette mit einer Kopplungskonstante von 3 Hz. Die Zuckerprotonen ergaben ein Multipllett bei $\delta = 5.4$ bis 5.0 ppm (CH-1'' , $2''$, $3''$ und $4''$). Die $\text{CH}_2\text{-6''}$ -Protonen der Glucose erschienen als ein Dublett bei $\delta = 4.25$ ppm ($J = 5$ Hz). Die Acetylgruppen 7, $3'$, $4'$ am Aromaten gaben ein starkes Signal bei $\delta = 2.35$ ppm. Die Integration von neun Protonen entsprach drei Acetylgruppen. Die für zwölf Protonen inte-

grierenden Signale bei $\delta = 2.2$ bis 2.0 ppm gehörten den vier aliphatischen Gruppen der Glucose an.

Da sich die freien Flavon-O-glykoside wenig für MS-Untersuchungen eignen, haben wir das Luteolin-O-glucosid permethyliert (31, 33).

Im Massenspektrum dieses Derivates trat kein Molekülpeak auf (s. Abb. 24).

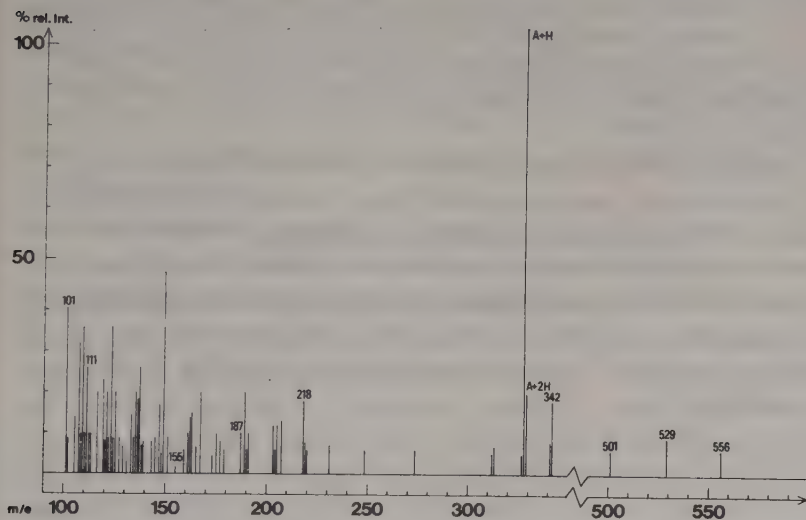


Abb. 24

Massenspektrum von Luteolin-O-glucosidpermethyläther

Aus der Literatur ist bekannt, daß nur die 7-O-Glykoside ein deutliches Signal für das Molekulation geben, während es bei 5- und 3-O-Glykosiden fehlt (50). Dies ist dadurch bedingt, daß der Zucker in 5- und 3-Stellung leichter abgespalten wird als in 7-Stellung. Beim Luteolin-O-glucosidpermethyläther war das Aglykonsignal bei m/e 328 (A+H) sehr intensiv und als Base-Peak ausgebildet. Die Peaks bei m/e 501, 529, 342 und 341 mit geringer Intensität stellten die M-(O-Zucker)-Bruchstücke dar. Die Bruchstücke $m/e\ 218 \rightarrow 187 \rightarrow 155 \rightarrow 111 \rightarrow 101$ aus der

Permethylglucose des Luteolin-0-glucosides waren dieselben, die auch KOCHETKOV u. Mitarb. (51) bei der Fragmentierung der Permethylglucose erhielten (s. Abb. 24, S. 45).

Wie sich zeigte, war das von uns isolierte Luteolin-0-glucosid sehr säureempfindlich. Schon 0.1% HCl spaltete bei Zimmertemperatur in fünf Minuten die Bindung zwischen Aglykon und Zucker. Die blaue Fluoreszenz im UV-Licht und die schnelle Hydrolyse wiesen wiederum auf ein 5-0-Flavon-glykosid hin (73, 74). Auch chromatographisch erwies sich "Pilosid" identisch mit Luteolin-5-0-glucosid (Galluteolin), das wir zum Vergleich aus Samen von *Galega officinalis* L. isoliert hatten (75).

Mangels einer authentischen Probe von PLOUVIER konnten wir nicht feststellen, ob seine als Pilosid isolierte Substanz mit unserer und somit mit Luteolin-5-0-glucosid identisch war. Wir untersuchten Proben von *Genista pilosa* zweier verschiedener Standorte und fanden ihre Inhaltsstoffe miteinander identisch. Luteolin-5-0-glucosid ist kürzlich von ULUBELEN u. Mitarb. (76) auch aus *Genista tinctoria* L. isoliert worden.

10 Zusammenfassung

Aus Silene schafta Gmel. wurde Schaftosid, ein Flavon-di-C-glykosid isoliert und seine Struktur durch oxidativen Abbau sowie durch spektroskopische Untersuchungen als 6-C- β -D-Glucopyranosyl-8-C- α -L-arabinopyranosylapigenin aufgeklärt. Das hieraus durch Ringisomerisierung erhaltene Isomerglykosid Isoschaftosid erwies sich mit synthetischen 6-C- α -L-arabinopyranosyl-8-C- β -D-glucopyranosylapigenin identisch.

Durch NMR und massenspektrometrische Untersuchungen und Vergleiche mit dem bereits früher isolierten 2-O- β -D-Xylosylvitexin konnte für das Orientin-mono-xylosid Adonivernith die O-Glykosidbindung eindeutig als eine 1 — 2-Verknüpfung ermittelt werden.

Leucanthosid aus Cephalaria leucantha Schrader erwies sich auf Grund spektroskopischer Daten mit Swertiajaponin, einem 6-C- β -D-Glucopyranosylluteolin-7-methyläther identisch.

Die bisher als einheitlich beschriebenen Glykosylflavonoide A und B aus Weizenkeimen erwiesen sich als Gemische aus drei bzw. fünf Di-C-glykosylflavonen. In der Flavonoidfraktion I konnten drei davon als Vicenin 1, Schaftosid und Isoschaftosid identifiziert werden. Die Flavonoidfraktion II ergab ein Gemisch aus drei Acyl-di-C-glykosiden mit Sinapinsäure als Acylrest. Zwei davon wurden als Sinapoyl-Vicenin 1 und Sinapoyl-Isoschaftosid identifiziert.

Entgegen früheren Literaturangaben konnten aus Genista pilosa L. keine Flavon-C-glykoside, sondern nur Luteolin-5-O-glucosid und Luteolin isoliert werden.

Vergleichende chromatographische Untersuchungen mehrerer Arten der Gattung Adonis zeigten, daß diese eine Reihe von bekannten Flavon-C-glykosiden in unterschiedlicher Verteilung enthielten. In ähnlicher Weise wurde die Flavon-C-glykosidführung bei den Gattungen Cephalaria, Knautia und Scabiosa (Dipsacaceae) untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

7.0 Herkunft des Pflanzenmaterials

Botanischer Garten München

Adonis amurensis Regel u. Radde
Adonis annua L.
Cephalaria litvinovii Bobrov
Cephalaria uralensis Schrader
Genista pilosa L.

Scabiosa ochroleuca L.
Silene schafta Gmel.
Swertia perennis L.
Swertia petiolata Royle

Botanische Staatssammlung München

Adonis brevistyla Franch.
Adonis pyrenaica DC.

Fa.Loibl, München

Adonis aestivalis L.
Adonis vernalis L.

Fa.Kaiser u. Seibert, Roßdorf/Da.

Silene schafta Gmel.

Fa.Grandel, Augsburg Weizenkeime

Natürliche Standorte

Cephalaria leucantha Schrader
Genista pilosa L.
Knautia arvensis (L.) Coult.
Scabiosa spec.

Socerb/Istrien-Jugoslawien
Rožnik bei Ljubljana/Jug.
Engalm Karwendel

8.0 Allgemeine Arbeitsmethoden

8.1 Papierchromatographie

Für die papierchromatographischen Untersuchungen verwendeten wir das Papier 2043 b Mgl Schleicher u. Schüll, Dassel. In absteigender Methode wurden Zucker und in wenigen Fällen präparativ Flavongemische getrennt.

Laufmittel:

Flavone: 15% Essigsäure
n-Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:5) BEW Oberphase
Zucker: n-Propanol/Äthylacetat/Wasser (7:2:1)

2 Dünnschichtchromatographie

Selbst hergestellte Cellulose- und Polyamidplatten verwendeten wir zur Identifizierung der Rohextrakte, während später, wegen der besseren Vergleichbarkeit der R_f -Werte, nur noch Fertigplatten benutzt wurden.

Cellulose: DC-Alufolien und DC-Fertigplatten Merck
ohne Fluoreszenzindikator, Schichtdicke 0.10 mm

Laufmittel:

Flavone: 15% Essigsäure
40% Essigsäure
Wasser
n-Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:5) BEW Oberphase
n-Butanol/27% Essigsäure (1/1)

Zucker: Äthylacetat/Pyridin/Wasser (2:1:2) Oberphase
n-Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:5) BEW Oberphase

Polylalkohole:
Pyridin/Äthylacetat/Wasser (2:7:1)

Kieselgel: DC-Fertigplatten F-254 ohne Fluoreszenzindikator
Merck, Schichtdicke 0.10 mm

Laufmittel:

Flavone: Äthylacetat/Methanol/Wasser (100:16.5/13.5)
Äthylacetat/Ameisensäure/Wasser (100:30:20)

Flavonacetate:
Benzol/Methanol (95:5)

Oxy-zimtsäure:
Toluol/Äthylformiat/Ameisensäure (5:4:1)
Toluol/Eisessig/Wasser (4:1:5) Oberphase

Polyamid: DC-Fertigfolien Polyamid F 1600 Schleicher u. Schüll

Laufmittel:

Flavone: Methanol
Methanol/Wasser (6:4)
Wasser

3 Säulenchromatographie

Ionenaustauschersäulen

1 kg frisch aktivierten Ionenaustauscher Amberlit IRC 50 (Serva) wurde in eine 100 cm lange und 6 cm weite Säule gefüllt. Der Rohextrakt wurde mit Wasser auf 1:50 verdünnt und auf die Säule aufgetragen. Die Durchlaufgeschwindigkeit betrug

ungefähr 1 1/10 Min.. Anschließend wurde die Säule bei derselben Geschwindigkeit bis zur Farblosigkeit mit Wasser gewaschen. Die adsorbierten Flavone wurden mit Methanol eluiert. Die Durchlaufgeschwindigkeit betrug dabei 30 Tropfen/Minute.

Cellulosesäulen

Cellulosepulver MN 42100 Macherey, Nagel u. Co., Düren, wurde mit dem jeweiligen Elutionsmittel über Nacht aufgeschlämmt und mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe in der Säule eine kompakte Füllung erzielt. Das Flavongemisch wurde immer als Lösung auf die Säule gegeben. Die Durchlaufgeschwindigkeit betrug 20 - 30 Tropfen/Min.

Kieselgelsäulen

Kieselgel der Fa. Merck (0.05 - 0.2 mm) wurde mit dem jeweiligen Elutionsmittel in die Säule eingeschlämmt. Die Tropfgeschwindigkeit während der Trennung betrug je nach Säulendurchmesser 15 - 30 Tropfen/Min..

Polyamidsäulen

Polyamid wurde durch viermaliges mehrstündiges Rühren jeweils mit Wasser und Methanol von löslichen Bestandteilen befreit. Das mit dem entsprechenden Elutionsmittel aufgeschlämmte Polyamid wurde in die Säule eingegossen. Die Tropfgeschwindigkeit während der Elution betrug 15 - 30 Tropfen/Min..

8.4 Sprühreagentien

Flavone: Basische Bleiacetatlösung (77)
 AlCl_3 (1% Lösung in Äthanol) (78)
Eisen-III-chloridlösung (1% Lösung in 0.5 N Salzsäure) (79)

Phenole: GIBBS-Reagens (80) (0.4% frisch bereitete Lösung von 2,6-Di-Chlorchinonchlorimid in Methanol)
Nachbehandlung: mit 10% wässriger Natriumcarbonatlösung besprühen

Zucker: Aniliphtalatlösung (81) (0.93 g Anilin und 1.66 g Phtalsäure gelöst in 100 ml wassergesättigtem n-Butanol)
Nachbehandlung: einige Minuten auf 100°C erhitzen

Oxy-zimtsäuren:

Basische Bleiacetatlösung (77)
Eisen-III-chloridlösung (79)

Polyalkohole: 5% wässrige Natriumperjodatlösung (16)

Nachbehandlung: nach 10 Min. besprühen mit Benzidinlösung (0.5 g Benzidin, 20 ml Eisessig und 80 ml Äthanol)

0 Physikalisch-chemische Untersuchungen

Schmelzpunkte

Die Substanzen wurden in der Trockenpistole über Diphosphor-pentoxid getrocknet. Das Schmelzpunktintervall wurde auf der Kofler Heizbank Fa.Reichert, Wien, bestimmt. Alle angegebenen Werte sind unkorrigiert.

Mikroanalysen

Die Bestimmungen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München durchgeführt.

Wassergehaltsbestimmungen

Das Kristallwasser wurde titrimetrisch nach Karl Fischer bestimmt.

Optische Drehung

Messung im photoelektrischen Polarimeter Zeiss LEP A2 in Pyridin oder Äthanol.

1 Spektroskopische Untersuchungen

UV-Spektren: Beckman DK-2A in Methanol

IR-Spektren: Beckman IR-8 in KBr

NMR-Spektren: Varian A-60 A in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ und CDCl_3
Brucker-Spektrospin 90 MHz $\text{DMSO } d_6$

MS-Spektren: MS-30 AEI

MS-902 AEI

CD-Spektren: Circulardichrograph in Methanol

Für die Ausführung der Mikroanalysen, optischen Drehungen, Wassergehaltsbestimmungen, UV-, IR-, NMR- und Massenspektren, sowie für Unterstützung bei der Interpretation, danke ich Herrn O.Seligmann, Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München.

Außerdem gilt mein Dank Fräulein Schild, Max-Planck-Institut

für Biochemie, Martinsried b.München, für Ausführung zahlreicher NMR-Spektren und Herrn Dr.W. Gaffield, Western Regional Research Laboratory, Berkeley, California (USA), für CD-Daten.

9.2 Farbreaktionen

9.21 Reduktionstest nach WILLSTÄTTER (3)

Alkoholische Flavonlösungen wurden mit Mg-Spänen und n-HCl bis zu orangeroten Verbindungen reduziert.

9.22 TAUBÖCK-Test (4, 5)

Einige ml flavonhaltiger Lösung wurden zur Trockne eingedampft. Nach Lösen des Rückstandes in Aceton und anschließendem Zusatz von 0.1 g Borsäure und 0.1 g Oxalsäure wurde das Lösungsmittel wieder abgedampft. Der Rückstand, aufgenommen in einer kleinen Menge Äther, zeigte in allen Fällen unter dem UV-Licht eine starke gelb-grüne Fluoreszenz. Das bestätigt die Anwesenheit einer 4-Keto-5-hydroxygruppierung.

9.23 BRIGGS-LOCKER-Test (6)

Dieser Test dient dem Nachweis einer freien Hydroxylgruppe am C₅. Die Flavonlösung wird mit einigen Tropfen 0.1% Eisen-III-chloridlösung versetzt. Ist der Test positiv, färbt sich die Lösung grün und verfärbt sich beim Stehen bräunlich.

9.24 GIBBS-Reaktion (54)

Diese Reaktion verläuft positiv, wenn an einem Phenolring eine freie Hydroxylgruppe vorhanden ist und kein Substituent in Parastellung dazu steht. Zur alkoholischen Flavonlösung wurde ein Kristall Natriumacetat und einige Tropfen frisch hergestellter äthanolischer Lösung von 2,6-Dichlorchinonchlorimid hinzugegeben. Diese Reaktion ist positiv, wenn eine bläuliche Färbung der Lösung auftritt.

9.3 Hydrolyse und Isomerisierung

9.31 Saure Hydrolyse

Die in Methanol gelöste Substanz wurde mit dem doppelten Volumen 5% Salzsäure versetzt und 1 Stde. am Rückfluß über dem Bunsenbrenner erhitzt. Bei O-Glykosiden reichten diese Be-

dingungen aus, um den Zucker von Aglykon zu spalten. Das Aglykon ließ sich unmittelbar chromatographisch nachweisen. Zum Zuckernachweis wurde das Hydrolysat vorher mit einem Ionenaustauscher (Dowex Serva) neutralisiert, dann stark eingeeengt und mit Testzuckern chromatographisch verglichen.

32 Alkalische Hydrolyse

4 - 10 mg Substanz wurden in 4 ml Methanol gelöst und mit 0.4 ml einer 2% Natriummethylatlösung versetzt. Die Lösung blieb bei Zimmertemperatur stehen. Die Hydrolyse wurde solange durchgeführt, bis chromatographisch keine Ausgangssubstanz mehr nachweisbar war. Nach Neutralisation des Reaktionsgemisches mit Essigsäure wurden die Hydrolyseprodukte chromatographisch identifiziert.

33 Isomerisierung nach MARKHAM u. PORTER (21)

Die Isomerisierung der Flavon-C-glykoside erfolgte unter denselben Bedingungen, wie die saure Hydrolyse, aber mit erheblich verlängerter Reaktionsdauer. Der Verlauf der Isomerisierung wurde am Anfang stündlich, später alle 5 Stdn. chromatographisch kontrolliert.

4 Jodwasserstoffreduktion nach ISEDA (11)

Zum Nachweis des Aglykons bei Flavon-C-glykosiden wurden 5 - 10 mg Substanz in der sechsfachen Menge Phenol gelöst, 1 ml Jodwasserstoffsäure hinzugefügt und 6 Stdn. am Rückfluß über dem Bunsenbrenner erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung in eine 20% Natriumbisulfidlösung eingegossen. Dabei entstand eine dunkle, harzige Masse, die abgenutscht wurde. Nach mehrmaligem Waschen mit heißem Wasser und anschließend mit 10% Methanol, wurde der Rückstand in Methanol gelöst und chromatographiert.

5 Perjodatabbau nach VISCONTINI (15, 16)

Etwa 5 μ Mol Substanz wurden mit 10 μ Mol Natriummetaperjodat in 0.1 ml Wasser gelöst und 4 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde eine Lösung von 2 mg Natriumborhydrid in 0.1 ml Wasser zugefügt. Nach 8stündigem Stehenlassen wurde

das Reaktionsgemisch mit 0.2 ml n-HCl angesäuert und 15 Min. am siedenden Wasserbad erhitzt. Um vergleichbare Resultate zu erzielen, füllten wir die Lösung immer mit Wasser auf 0.5 ml auf. Bei der Dünnschichtchromatographie auf Cellulose dienten Glycerin, Äthylenglykol und Propylenglykol als Testsubstanzen. Die Chromatogramme wurden zunächst mit einer 0.5% Natriumperjodatlösung und nach 5 Min. mit einer Benzidinlösung besprüht. Die Cellulose färbte sich dabei tiefblau, während die Stellen, wo Perjodat verbraucht wurde, weiß blieben.

9.6 Perjodsäure-Oxidation

9.61 nach MALAPRADE (14)

20 - 30 mg Substanz wurden genau gewogen und in einem 100 ml Siedekölbchen in 10 ml Methanol gelöst. Nach dem Ansäuern mit 10 ml 2n-Schwefelsäure fügten wir 300 - 500 mg Natriumperjodat hinzu. Das Gemisch wurde 2 Stdn. am Rückfluß im Dampfbad erhitzt, nach dem Abkühlen in ein 100 ml Meßkölbchen gespült und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Zur Titration wurden jeweils 10 ml dieser Lösung in einen Jodzählkolben pipettiert, mit 10 ml 2n Schwefelsäure und einigen Körnchen KJ versetzt und 20 Min. ins Dunkle gestellt. Als Titer diente 0.1 n Na-Thiosulfatlösung, als Indikator Stärkelösung. Zur Blindprobe wurde eine reine Natriumperjodatlösung von bekanntem Gehalt titriert und auf die Einwaage des Hauptversuchs umgerechnet.

Die pro Mol Polyalkohol verbrauchten Mol Perjodat berechnet man nach folgender Formel:

$$n = \frac{(a - b) \cdot MG}{20 \cdot E}$$

n = Anzahl der verbrauchten Mol Perjodat / Mol Polyalkohol

a = ml Na-Thiosulfat des Blindversuches (umgerechnet auf Einwaage des Hauptversuches)

b = ml Na-Thiosulfat des Hauptversuches

MG = Molekulargewicht des Polyalkoholes

E = Einwaage Polyalkohol in mg/10 ml

62 nach FLEURY-LANGE (42, 43)

14 mg Substanz wurden in 20 ml 60% Äthanol gelöst und 20 ml 0.04n Perjodsäure hinzugefügt. Die Reaktion verlief im Dunkeln bei 15°C. Die Blindprobe wurde auf die gleiche Weise hergestellt. Zur Messung der Oxidationsgeschwindigkeit wurden je 4 ml Probe und Blindprobe in gleichen Zeitintervallen entnommen. Dazu kamen noch jeweils 10 ml wassergesättigte NaHCO_3 -Lösung, 5 ml 0.02 n NaAsO_2 -Lösung und 1 ml 20% KJ-Lösung in konz. NaHCO_3 . Nach 15 Min. wurden die Proben mit einem 0.02 n J_2 -Titer und Stärke als Indikator titriert. Den Perjodatverbrauch berechneten wir nach der gleichen Formel wie unter 9.61.

7 Eisen-III-chlorid-Oxidation nach KOEPPEN (12, 13)

Diese Methode diente uns bei Flavon-C-glykosiden zum Nachweis der Zucker und Aglykone. Die oxidative Spaltung wurde mit ca. 50 mg Substanz durchgeführt. Die Substanz wurde mit 1 ml Wasser und der 10fachen Menge Eisen-III-chlorid 6 - 10 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit wässrigem NaOH auf pH 8 gebracht und der Niederschlag abzentrifugiert. Der Überstand wurde anschließend mit Salzsäure neutralisiert und mit aktiviertem Anionen- und Kationenaustauscher (Amberlit IR-120 und IR-45) 15 Min. gerührt. Der Ionenaustauscher wurde abgenutzt, das Filtrat auf 0.5 ml eingengt und dünnschichtchromatographisch mit Testzuckern verglichen. Nach Besprühen mit Anilinphthalat und kurzem Erhitzen (110°C/5 Min.) wurden in den Chromatogrammen die Zucker als braune oder braunrote Flecken sichtbar.

8 Acetylierung

Die Methode nach BARGER (10) hat sich allgemein zur Acetylierung von Flavon-C-glykosiden bewährt. 50 - 100 mg Substanz wurden in 10 ml Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung nach Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure einige Minuten über dem Bunsenbrenner erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter ständigem Rühren auf die 100fache Menge Eis gegossen. Nach 5stündigem Rühren am Magnetrührer wurde der Niederschlag abgesaugt und aus Methanol oder Äthanol umkristallisiert.

Bei Schaftosid wurde das Reaktionsgemisch nicht erhitzt, sondern nur 24 Stdn. im Dunklen bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

9.9 Permethylierung nach HAKOMORI (33)

Die Permethylierung erfolgte in Dimethylformamid (DMF). 0.1 - 1 mg Substanz wurden in 0.5 ml wasserfreiem DMF gelöst und mit 0.2 mg NaH-Pulver und 1 ml CH_3J unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach einer Stunde wurde das Gemisch mit 2mal 10 ml Äther ausgeschüttelt. Das zurückbleibende Öl wurde bei 10^{-1} Torr getrocknet und im Direkteinlaß des Massenspektrometers MS-30 gemessen.

10.0 Isolierungsverfahren

10.1 Isolierung von Schaftosid aus Silene schafta Gmel.

2 kg frischer Zweige und Blätter von Silene schafta Gmel. (Fa.Kaiser u.Seibert, Roßdorf/Darmstadt; Botanischer Garten München) wurden zerkleinert und 3 Tg. mit 6 l Methanol im Soxhlet extrahiert. Der methanolische Extrakt wurde am Rotationsverdampfer bis zu Sirupdicke eingeeengt, mehrmals mit heißem Wasser digeriert, 24 Stdn. bei 0°C stehengelassen und dann filtriert. Aus dem klaren, braunen Filtrat kristallisierte Schaftosid über Nacht in hellgelben Nadeln aus. In der Mutterlauge (500 ml) waren noch erhebliche Mengen dieses Flavons chromatographisch nachweisbar. Je 20 ml dieser Mutterlauge wurden auf eine 20 cm breite und 10 cm lange Cellulosesäule aufgetragen und mit destilliertem Wasser eluiert. Nach Durchlauf von 500 ml Wasser kamen die ersten Flavonoidfraktionen. Die vereinigten Fraktionen wurden bis zum Trocknen eingeeengt und in heißer 30% Essigsäure gelöst. Bei Zimmertemperatur kristallisierte Schaftosid in langen, hellgelben Nadeln. Die Gesamtausbeute betrug 0.3% des Frischgewichtes.

Schaftosid

Schmp.: 226°C Lit.: 228°C (1), $224 - 226^\circ\text{C}$ (2)

$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = + 63.7^\circ$ ($c = 0.9185\%$ in Pyridin)

Lit. $[\alpha]_{\text{D}} = + 71^\circ$ ($c = 0.5\%$ in Pyridin) (1)

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +110^\circ$ ($c = 0.5\%$ in Wasser) (2)

DC: Polyamid/Methanol	$R_f = 0.55$
Cellulose/15% Essigsäure	$R_f = 0.46$
BEW (4:1:5)	$R_f = 0.38$

$C_{26}H_{28}O_{14} \cdot 1H_2O$	M.G. 582.12	Ber. C	53.64	H	4.51
		Gef. C	54.05	H	4.89

H_2O	Ber.	3.13
	Gef.	4.05

UV: λ_{max} 273 nm $\epsilon = 17799$, 333 nm $\epsilon = 19329$ (MeOH); 280, 306, 350, 385 nm (AlCl₃); 282, 395 nm (NaOAc); 282, 332, 400 nm (NaOMe)

IR (in KBr): cm^{-1} 3350, 2900, 1640, 1615, 1570, 1500, 1460, 1430, 1350, 1280, 1240, 1210, 1170, 1110, 1075, 1004, 830, 780
OH: 3350 cm^{-1} ; CH-Ar: 2900; C=O: 1640; C=C: 1615, 1570, 1500, 1430; C-O (Zucker): 1004; OH: 830 (mono-substit.)

NMR: 60 MHz (DMSO, TMS int.), ppm

H-2', H-6': $\delta = 8.13$ (d), $J = 8.5$ Hz; H-3', H-5': $\delta = 6.99$ (d), $J = 8.5$ Hz; H-3: $\delta = 6.82$; CH-1'': $\delta = 4.86$ (d), $J = 9$ Hz; CH-1'': $\delta = 4.82$ (d), $J = 9$ Hz; restliche Zuckerprotonen: $\delta = 3.23 - 4.2$ (m) 13 H

90 MHz (DMSO d₆, TMS int.), ppm

H-2', H-6': $\delta = 8.14$ (schlecht aufgelöst); H-3', H-5': $\delta = 6.89$ (d), $J = 9$ Hz; H-3: $\delta = 6.80$ (s); Zuckerprotonen: $\delta = 4.88 - 3.17$ 15H

MS (ES): ST 270°C, PT 160°C, 70 eV Res 1000/4KV m/e(% rel.Int.)
M⁺ 564 (fehlt), 546 (3), 528 (4), 518 (4), 510 (78), 492 (68), 474 (100), 464 (11), 462 (11), 456 (47), 450 (21), 446 (14), 432 (17), 427 (42), 409 (70), 398 (54), 392 (58), 391 (97), 379 (62), 373 (67), 363 (21), 361 (30), 349 (46), 336 (22), 335 (25), 325 (21), 323 (27), 307 (49), 295 (74), 283 (30), 270 (10), 255 (10), 189 (14), 177 (22), 149 (19), 121 (31)

CD: $[\theta]_{275 nm} + 2540$ und $[\theta]_{250 nm} - 16900$ (in MeOH)
(gemessen von Dr.W.Gaffield)

Schaftosiddecaacetat

Schaftosidacetat wurde nach der modifizierten Methode nach BARGER hergestellt.

Schmp.: 173 - 175°C

DC: Kieselgel/Benzol/Methanol (95:5) $R_f = 0.70$

$C_{46}O_{24}H_{48}$ (984.68) Ber. C 56.19 H 4.88
Gef. C 56.20 H 4.95

10 CH_3CO (1t. NMR)

IR (in KBr): cm^{-1} 2940, 1740, 1650, 1600, 1500, 1450, 1410, 1340, 1240-1160, 1095, 1050-1025, 960, 890, 845
Ester-CO: 1740; Keto-CO: 1650

NMR: 60 MHz ($CDCl_3$, TMS int.), ppm

H-2', H-6': $\delta = 8.08$ (d), $J = 9$ Hz; H-3', H-5': $\delta = 7.34$ (d), $J = 9$ Hz; H-3: $\delta = 6.6$ (s); Zuckerprotonen: $\delta = 3.8 - 5.8$ (m); OAc: $\delta = 1.60 - 2.51$ (m), 33 H

Schaftosidpermethyläther

MS (ES): ST 270°C, PT 160°C, 70 eV Res 1000/4KV m/e(% rel.Int.)

705 (7), 704 M^+ (17), 703 (3), 691 (3), 690 (10),
689 (M-15) (26), 675 (M-29) (11), 674 (M-30) (37),
673 (M-31) (100), 659 (M-45) (5), 658 (M-46) (3),
657 (M-47) (7), 641 (M-63) (4), 602 (M-102) (4),
603 (M-103) (11), 599 (M-105) (3), 585 (M-119) (3),
575 (M-129) (3), 574 (M-130) (3), 573 (M-131) (8),
571 (M-133) (5), 559 (M-145) (3), 555 (M-149) (3),
553 (M-151) (4), 543 (M-161) (8), 542 (M-162) (10),
541 (M-163) (28), 531 (M-173) (3), 530 (M-174) (13),
529 (M-175) (40), 527 (M-177) (4), 515 (M-189) (6),
513 (M-191) (4), 511 (M-193) (3), 509 (M-195) (2),
499 (M-205) (6), 498 (M-206) (3), 497 (M-207) (7),
455 (M-149) (3), 451 (M-253) (3)

10.2 Darstellung von Isoschaftosid

Zur Ringisomerisierung wurden 500 mg Schaftosid in 5 ml Methanol und 10 ml 5% Salzsäure gelöst und 27 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum Trocknen eingengt, in 5 ml 15% Essigsäure erneut gelöst, auf eine 4 cm breite und 30 cm lange Cellulosesäule aufgetragen und mit 15% Essigsäure eluiert. Bei einer Tropfgeschwindigkeit von 20 Tropfen/Min. erhielten wir die ersten Flavonfraktionen nach Durchlauf von 300 ml Elutionsmittel. Jeweils 20 ml wurden aufgefangen und chromatographisch geprüft. Die Fraktionen 45 und 46 enthielten nur eine Substanz mit niedrigerem R_f -Wert (0.35) als Schaftosid. Diese beiden Fraktionen wurden zur Trockene eingengt und in 30% Essigsäure heiß gelöst.

Beim Erkalten kristallisierte die Substanz aus, die wir Isoschaftosid nannten. Die Ausbeute betrug 0.9% der Einwaage an Schaftosid.

Isoschaftosid

Schmp.: 300°C

DC: Cellulose/15% Essigsäure $R_f = 0.35$

BEW (4:1:5) $R_f = 0.32$

UV: $\lambda_{\max}$ 275, 327 nm (MeOH)

NMR: 90 MHz (DMSO d_6 , TMS int.) ppm

H-2', H-6': $\delta = 7.94$ (d), $J = 9$ Hz; H-3', H-5': $\delta = 6.91$ (d), $J = 9$ Hz; H-3: $\delta = 6.85$ (s); Zuckerprotonen: $\delta = 3.31 - 4.75$ 15 H

CD [9] 272 nm + 16300 und [6] 251 nm - 5540 (in MeOH)

(gemessen von Dr.W.Gaffield)

Isoschaftosidpermethyläther

MS (ES: AEI. MS 902 m/e (% rel.Int.) (gemessen von Prof.CHOPIN)

705 (7), 704 M^+ (17), 703 (12), 690 (10), 689 (M-15) (24), 675 (M-29) (12), 674 (M-30) (38), 673 (M-31) (100), 659 (M-45) (8), 658 (M-46) (7), 657 (M-47) (10), 645 (M-59) (7), 644 (M-60) (10), 643 (M-161) (17), 641 (M-63) (7), 626 (M-78) (5), 625 (M-79) (3), 615 (M-89) (7), 613 (M-91) (5), 586 (10), 585 (M-119) (24), 574 (M-130) (12), 573 (M-131) (31), 571 (M-133) (5), 560 (M-144) (7), 559 (M-145) (17), 541 (M-163) (10), 530 (M-174) (7), 529 (M-175) (17), 515 (M-189) (5), 499 (M-205) (5), 483 (M-221) (5)

3 Isolierung von Adonivernith aus Adonis vernalis L.

3 kg Droge Adonis vernalis L. (Fa.Loibl, München) wurden im Soxhlet erschöpfend mit 7 l Methanol extrahiert. Der Extrakt wurde eingeengt und der sirupöse Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen. Dabei fielen Chlorophyll und andere Nebensstoffe aus und wurden abfiltriert. Das klare, braune Filtrat engten wir auf 200 ml ein. Je 25 ml davon wurden auf 5 l mit destilliertem Wasser verdünnt und auf eine 120 cm lange und 6 cm breite Amberlitsäule IRC-50 (Fa.Roth) aufgetragen. Die Durchlaufgeschwindigkeit betrug ungefähr 1 l in 10 Min.. Dabei wurden die Flavone am Ionenaustauscher adsorbiert. Mit ca. 10 l destilliertem Wasser wurde anschließend die

Säule bis zur Farblosigkeit nachgewaschen. Die Flavoneluierung erfolgte mit 1500 ml Methanol bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 30 Tropfen/Min.. Das vereinigte Elutionsgemisch ergab nach dem Einengen 10.6 g Flavonrohrkristallisat. Je ein Gramm davon wurde im entsprechenden Elutionsmittel gelöst und weiter über Cellulose-, Kieselgel- oder Polyamidsäulen getrennt (5 cm breit, 40 cm lang). Bei der Trennung über Cellulosesäule mit 15% Essigsäure bzw. Kieselgelsäule mit Äthylacetat/Ameisensäure/Wasser (100:30:20) erhielten wir immer nur angereicherte Fraktionen mit Adonivernith und Xylosylvitexin. Dagegen konnten wir über Polyamidsäule mit Methanol Adonivernith und Xylosylvitexin rein erhalten. Die Fraktionen 40 - 43 (a. 25 ml) lieferten nur eine geringe Ausbeute von Xylosylvitexin (ca. 1 mg). Die Fraktionen 45 - 51 enthielten reines Adonivernith. Nach dem Einengen bis zur Trockne und Lösen in heißem Äthanol kristallisierte Adonivernith bei längerem Stehen in gelben Nadeln aus. Die Ausbeute betrug 0.1%.

Adonivernith

Schmp.: 204°C Lit.: 205 (27), 205 (40), 200°C (39)

$[\alpha]_D^{22} = -67.3^\circ$ (c = 0.7438 % in Pyridin)

DC: Polyamid/Methanol $R_f = 0.48$

Cellulose/15% Essigsäure $R_f = 0.53$

$C_{26}H_{28}O_{14} : 1 H_2O$ (598.11) Ber. C 52.18 H 5.04
Gef. C 52.30 H 4.84

H_2O Ber. 3.04
Gef. 2.63

UV: λ_{max} 256 nm $\epsilon = 16861$, 269 nm $\epsilon = 16500$, 347 nm $\epsilon = 18709$
(MeOH); 275, 305, 332, 426 nm ($AlCl_3$); 270,
278, 325, 400 nm (NaOAc); 265, 375 nm (H_3BO_3)

IR (KBr): cm^{-1} 3300, 2850, 1650, 1600, 1570, 1500, 1430, 1345,
1250, 1220, 1170, 1160, 1150, 1100, 1085, 1028, 923,
882, 840, 810

OH: 3300 cm^{-1} ; CH-Ar: 2850; C=O: 1650 $C_{\equiv}C$: 1600,
1570, 1500, 1430; C-O (Zucker): 1028; OH: 840, 810
(ortho-disubstit.)

NMR: 60 MHz (CD_3)₂SO + $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, TMS int. , ppm

H-2', H-6': δ = 7.35 (s); H-5': δ = 6.95 (d), J = 9 Hz;
H-3: δ = 6.68 (s); H-6: δ = 6.30 (s); CH-1 (Gluc.): δ =
4.88 (d), J = 9 Hz; Zuckerprotonen: δ = 4.3 - 2.9 (m),
12 H

MS (ES): ST 250°C, PT 200°C, 70 eV, Res. 1000/4 KV

	m/e (rel.Int.)	
580 M ⁺ (fehlt),	430 (12),	412 (12), 394 (12), 376
(14), 352 (14),	340 (12),	326 (14), 323 (14), 310
(14), 299 (16),	286 (18),	270 (14), 258 (18), 242
(14), 241 (13),	203 (12),	189 (14), 176 (10), 165
(15)		

Adonivernith-decaacetat

Schmp.: 226°C Lit.: 226 - 228°C (39), 225°C (27)

DC: Kieselgel/Benzol/Methanol (95:5) R_f = 0.85

$\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{O}_{25}$ (1000.88) Ber. C 55.18 H 4.83
Gef. C 55.13 H 4.95

10 CH_3CO (lt. NMR)

IR (in KBr): cm^{-1} 2940, 1735, 1640, 1600, 1493, 1470, 1420,
1360, 1330, 1250, 1170, 1105, 1060, 1035, 1014,
933, 904, 863, 845, 815

Ester-CO: 1735; Keto-CO: 1640

NMR: 60 MHz (CDCl_3 TMS int.), ppm

H-2', H-6': δ = 7.57 (s); H-5': δ = 7.43 (s); H-6: δ =
6.93 (s); H-3: δ = 6.62 (d), J = 4 Hz; Zuckerprotonen:
 δ = 5.5 - 3.5 13 H; OAc-7,5,3',4': δ = 2.42 - 2.33 12 H;
OAc-Zucker: 2.07 - 1.92 18 H; OAc-4": δ = 2.07; OAc-3":
 δ = 1.97; OAc-6": δ = 1.92

Adonivernithpermethyläther

MS (ES): ST 200°C, PT 190°C, 70 eV, Res.1000/4 KV,m/e (rel.Int.)

720 M ⁺ (fehlt),	589 (3),	574 (5), 559 (16), 545 (14),
543 (10), 531 (6),	529 (6),	497 (5), 385 (10), 371
(24), 369 (12),	356 (10),	355 (24), 354 (10), 342
(10), 341 (27),	207 (13),	203 (14), 191 (10), 190
(12), 189 (27),	187 (13),	177 (10), 175 (14), 173
(10), 163 (10),	161 (14),	159 (11)

10.4 Isolierung von Xylosylvitexin aus Adonis annua L.

250 g getrocknetes Kraut von *Adonis annua* L. (Botanischer Garten München) wurden mit 2 l Methanol mehrere Tage im Soxhlet extrahiert. Der bis zur Sirupdicke eingeeengte Extrakt wurde mehrmals mit heißem Wasser zur Abtrennung der Chlorophylle und anderer Nebensstoffe digeriert und anschließend filtriert. Das wässrige Filtrat lieferte nach Einengen am Rotationsverdampfer 1.9 g Rohkristallisat. Dieses wurde in 10 ml Methanol gelöst, auf eine 6 cm breite und 55 cm lange Polyamidsäule aufgetragen und mit Methanol bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 20 Tropfen pro Minute eluiert. Die Fraktionen 25 - 30 (je 25 ml) enthielten chromatographisch reines Xylosylvitexin, die Fraktionen 47 - 49 reines Adonivernith. Die Mischfraktionen (31 - 46) wurden zusammen eingeeengt und mit Methanol erneut über eine Polyamidsäule (3 cm breit, 25 cm lang) in beide Flavone getrennt. Die reinen Fraktionen von Xylosylvitexin bzw. Adonivernith wurden mit den vorherigen vereinigt, eingeeengt und aus Äthanol auskristallisiert. Gesamtausbeute an Xylosylvitexin 0.4%, an Adonivernith 0.09% der Einwaage.

Xylosylvitexin

Schmp.: 210°C Lit.: 210°C (28)

$[\alpha]_{578}^{23} = - 10.52^{\circ}$ in Äthanol

$[\alpha]_{546}^{23} = - 9.85^{\circ}$ in Äthanol

DC: Polyamid/Methanol $R_f = 0.58$

Cellulose/15% Essigsäure $R_f = 0.63$

UV: $\lambda_{\max}$ 270 nm $\epsilon = 16620$, 333 $\epsilon = 16788$ (MeOH)

IR (in KBr): cm^{-1} 3300, 2900, 1650, 1600, 1560, 1500, 1440, 1355, 1270, 1235, 1170, 1100, 1070, 1025, 883, 830, OH: 3300 cm^{-1} ; CH-Ar: 2900; C=O: 1650; C=C: 1600, 1560, 1500, 1440; C-O (Zucker): 1025; OH: 830 (para-mono-substit.)

MS (ES): ST 260°C, PT 200°C, 70 eV, Res.1000/4 KV, m/e(rel.Int.)
564 M⁺ (fehlt), 414 (12), 396 (10), 378 (9), 360 (11), 336 (4), 324 (7), 323 (4), 321 (3), 310 (6), 308 (4), 307 (10), 295 (6), 294 (4), 284 (6), 283 (17), 282 (5), 270 (17), 254 (7), 242 (6), 205 (4), 189 (7)

Xylosylvitexinpermethylläther

MS (ES): ST 210°C, PT 160°C, 70 eV, Res.1000/4 kV, m/e(rel.Int.)
 690 M⁺ (fehlt) 559 (5), 545 (9), 544 (12), 529 (10),
 516 (12), 515 (23), 513 (6), 501 (7), 499 (9), 467
 (7), 355 (15), 342 (12), 341 (55), 339 (9), 327 (7),
 326 (12), 325 (23), 312 (13), 311 (26), 298 (6), 209
 (5), 207 (9), 203 (11), 193 (7), 191 (8), 190 (7),
 189 (16), 187 (10), 175 (9), 165 (6), 161 (7)

5 Isolierung von Swertiajaponin aus Cephalaria leucantha Schrader

1 kg getrocknetes Kraut von Cephalaria leucantha Schrader
 (Istrien Jugoslawien) wurde zerkleinert und anschließend
 mehrere Tage im Soxhlet mit 3 l Methanol extrahiert. Der Me-
 thanolextrakt wurde bis zu Sirupdicke eingeengt, das Chloro-
 phyll und Nebenstoffe durch Digerieren mit heißem Wasser und
 Abfiltrieren entfernt. Das klare, braune Filtrat wurde noch
 4mal mit je 300 ml Chloroform ausgeschüttelt und bis zum
 Trocknen eingeengt. Wir erhielten 6 g Flavonmischkristalli-
 sat. Je 3 g davon wurden in 5 ml Methanol gelöst, auf eine
 6 cm breite und 60 cm lange Polyamidsäule aufgetragen und
 mit Methanol eluiert. Bei einer Durchlaufgeschwindigkeit
 von 20 Tropfen pro Minute kamen nach Durchlauf von 2400 ml
 Elutionsmittel die ersten reinen Swertiajaponinfraktionen.
 10 Fraktionen je 20 ml wurden zusammen eingeengt und in
 Äthanol heiß gelöst. Nach längerem Stehen kristallisierte
 Swertiajaponin als Kristallsand. Ausbeute: 0.07% der Ein-
 waage.

Swertiajaponin

Schmp.: 264°C Lit.: 265°C (55)

DC: Polyamid/Methanol $R_f = 0.57$
 Cellulose/15% Essigsäure $R_f = 0.33$

UV: $\lambda_{\max}$ 244, 256, 260 und 348 nm (MeOH); 267 und 407 nm
 (NaOAc); 267 und 400 nm (NaOAc + H₃BO₃); 278, 303,
 334 und 428 nm (AlCl₃)

IR (in KBr): cm⁻¹ 3400, 2900, 1640, 1600, 1550, 1480, 1440,
 1340, 1300, 1265, 1200, 1170, 1115, 1015, 950,
 860, 840, 805 oder OH: 3400 cm⁻¹; C-H-Ar: 2900;
 C=O: 1640; C=C: 1600, 1550, 1480, 1440, CH₂:
 1300; C-O (Zucker): 1015; OH: 840, 805 (o-di-
 subst.)

MS (ES): ST 250°C, PT 200°C, 70 eV, Res.1000/4 KV,m/e(rel.Int.)
 462 M⁺ (2), 444 (3) C, 426 (3) C', 408 (15) C", 394
 (6), 393 (3), 391 (9) C"-OH, 390 (4), 366 (9), 342
 (3) B, 341 (7), 340 (6) E, 339 (6), 338 (9), 330 (6),
 329 (30) H, 328 (6), 327 (12) H-2, 326 (6), 325 (15)
 D₁, 324 (13) D₂, 315 (15), 314 (76) A', 313 (100) A,
 312 (9) E₂, 311 (7), 310 (6), 301 (3), 300 (18) C₁,
 299 (12), 298 (12), 297 (10), 296 (8), 287 (6), 286
 (15), 285 (21) E₂, 284 (25) A₂, 179 (13) A, 149 (15)
 A-CH₂O, 121 (15) A₅

Swertiajaponinheptaacetat

Schmp.: 160°C Lit.: 156 - 160°C (2)

7 CH₃CO (1t. NMR)

NMR: 60 MHz (CDCl₃, TMS int.) ppm

H-2', H-6': δ = 7.70 (s); H-5': δ = 7.46 (s); H-8: δ =
 6.9 (s); H-3: δ = 6.69; C₇-CH₃: δ = 4.06 (s); Zucker-
 protonen: δ = 6.0 - 4.0;
 OAc-5,3',4': δ = 2.49 und δ = 2.35; OAc-4",3": δ = 2.09
 (s); OAc-6": δ = 2.03 (s); OAc-2": δ = 1.81

Swertiajaponinpermethyläther

MS (ES): ST 220°C, PT 150°C, 70 eV, Res.1000/4 KV,m/e(rel.Int.)
 560 M⁺ (8), 546 (6), 545 (16), 531 (4), 530 (20),
 529 (70), 501 (3), 499 (3), 497 (4), 483 (9), 482
 (12), 457 (16), 456 (4), 451 (10), 450 (9), 440 (5),
 437 (12), 427 (9), 409 (8), 399 (13), 397 (21), 395
 (6), 387 (5), 386 (26), 385 (100), 384 (10), 383 (3),
 382 (10), 372 (11), 371 (90), 370 (6), 369 (12),
 367 (6), 360 (7), 357 (12), 356 (6), 355 (23), 354
 (7), 353 (20), 352 (6)

10.6 Isolierung von Flavon-di-C-glykosiden aus Weizenkeimen

1900 g Weizenkeime (Fa.Grandel, Augsburg) wurden zum Ent-
 fetten 24 Stdn. mit 5 l Petroläther im Soxhlet extrahiert.
 Anschließend folgte die Extraktion mit 5 l Methanol bis
 zur Farblosigkeit. Der Methanolextrakt wurde auf 90 ml ein-
 geengt. Je 30 ml davon, mit destilliertem Wasser auf 5 l
 verdünnt, wurden über eine 6 cm breite und 120 cm lange
 Amberlitsäule IRC-50 (Fa.Roth) gereinigt. Dabei blieben die
 Flavone am Ionenaustauscher adsorbiert. Die Säule wurde
 gründlich mit ca. 10 l Wasser nachgewaschen. Die Flavonelu-
 ierung erfolgte mit 1500 ml Methanol. Nach Einengen erhiel-
 ten wir 4.5 g Flavonmischkristallisat. Je 1 g davon wurde
 in 3 ml 15% Essigsäure gelöst auf eine 4 cm breite und 40 cm

lange Cellulosesäule aufgetragen und mit 15% Essigsäure bei einer Tropfgeschwindigkeit von 30 Tropfen/Min. eluiert. Nach Durchlauf von 400 ml Elutionsmittel kamen die ersten Flavonfraktionen. Die Fraktionen 28 - 39 (a. 20 ml) wurden zusammen eingengt und als Flavonoidfraktion I bezeichnet. Die Fraktionen 45 - 70 ergaben die Flavonoidfraktion II. Ausbeute: Fraktion I 0.02%, Fraktion II 0.03% der Einwaage.

Flavonoidfraktion I

DC: Cellulose/15% Essigsäure	$R_f = 0.67$
BEW (4:1:5)	$R_f = 0.72$
n-Butanol/27% Essigsäure (1:1)	$R_f = 0.54$
	$R_f = 0.50$

UV: $\lambda_{\max}$ 274, 290, 325 nm (MeOH)

IR (in KBr): cm^{-1} 3300, 2800, 1690, 1630, 1600, 1565, 1500, 1460, 1410, 1350, 1240, 1210, 1170, 1145, 1005, 830
 OH: 3300 cm^{-1} ; CH-Ar: 2800; Ester: 1690;
 C=O: 1630; $\text{C}\equiv\text{C}$: 1600, 1565, 1500, 1460;
 $-\text{CH}_3$: 1350; OCH_3 : 1240, 1170; OH: 830 (mono-subst.)

Saure und alkalische Hydrolyse der Flavonoidfraktion I ergaben Sinapinsäure und drei Flavon-Di-C-glykoside.

Sinapinsäure

DC: Cellulose/Toluol/Essigsäure/Wasser (4:1:5)	$R_f = 0.12$
Kieselgel/Toluol/Äthylformiat/Ameisensäure (5:4:1)	$R_f = 0.51$

Flavon-di-C-glykoside

DC: Cellulose/ 15% Essigsäure	$R_f = 0.12$
	$R_f = 0.32$
	$R_f = 0.43$

Flavonoidfraktion II

DC: Cellulose/ 15% Essigsäure	$R_f = 0.12$	$R_f = 0.43$
	$R_f = 0.32$	$R_f = 0.46$
		$R_f = 0.51$

UV: $\lambda_{\max}$ 274, 330 nm (MeOH)

10.7 Isolierung von Luteolin-5-O-glucosid aus Genista pilosa L.

Ein Teil des Pflanzenmaterials stammte aus dem Botanischen Garten München, der andere aus einem natürlichen Fundort bei Ljubljana (Jugoslawien). 200 g getrockneter, verholzter Zweige mit Blättern wurden zerkleinert und mit 2 l Methanol erschöpfend im Soxhlet extrahiert und stark eingeeengt. Das Chlorophyll und andere Ballaststoffe wurden durch Digerieren mit heißem Wasser entfernt und abfiltriert. Aus dem klaren braunen Filtrat (200 ml) fiel Luteolin-5-O-glucosid über Nacht in Form kleiner, hellgelber Kristalle aus. Ausbeute: 0.76% der Einwaage.

Luteolin-5-O-glucosid

Schmp.: 270°C Lit. 270°C (75)

DC: Cellulose/ 15% Essigsäure	$R_f = 0.10$
40% Essigsäure	$R_f = 0.29$
BEW (4:1:5)	$R_f = 0.25$

UV: $\lambda_{\max}$ 240 nm (Sh) $\epsilon = 18087$, 250 (Sh) $\epsilon = 17415$, 262 (Sh)
 $\epsilon = 15658$, 343 $\epsilon = 20318$ (MeOH); 295, 315 (Sh)
 392 nm (NaOAc); 273, 303 (Sh), 332 (Sh) 426 nm
 (AlCl₃); 264 (Sh), 276 (Sh), 296, 362, 387 nm (HCl);
 300 (Sh) 364 nm (H₃BO₃)

IR (in KBr): cm⁻¹ 3220, 2780, 1600, 1550, 1480, 1430, 1335,
 1290, 1260, 1204, 1160, 1086, 1060, 1035, 990,
 942, 855, 830
 oder OH: 3220 cm⁻¹; CH-Ar: 2780; C_{mm}C: 1600,
 1550, 1480, 1430; C-O (Zucker): 1035; OH: 855,
 830 (o-disubst.)

NMR: 60 MHz, (CD₃)₂SO D₂O Austausch, TMS int. ppm

H-2', H-6': $\delta = 7.42$ (s); H-5': $\delta = 7.04$ (s); H-8: $\delta =$
 6.84 (s); H-6: $\delta = 6.80$ (s); CH-1: $\delta = 4.96 - 4.67$;
 Zuckerprotonen: $\delta = 4.10 - 3.0$ (m)
 CH-1: $\delta = 4.81$ (d) J=7 Hz β -D verknüpft

Luteolin-5-O-glucosidheptaacetat

Schmp.: 201°C

DC: Kieselgel/Benzol/Methanol (95:5) $R_f = 0.75$

7 CH₃CO (lt. NMR)

NMR: 60 MHz (CDCl₃, TMS int.) ppm

H-2', H-6': δ = 7.68 (s); H-5': δ = 7.41 (s); H-8: δ = 7.14 (d) J = 3 Hz; H-6: δ = 6.92 (d) J = 3 Hz; H-3: δ = 6.6 (s); CH-1,2,3,4: δ = 5.6 - 5.0 4 H; CH₂-6: δ = 4.25 (d) J = 5 Hz 2H; CH-5: δ = 3.90; OAc-7,3',4': δ = 2.32 (s) 9H; OAc-2,3,4,6(Gluc.): δ = 2.14 - 2.05 12H

Luteolin-5-O-glucosidpermethyläther

MS (ES): ST 200⁰, PT 180⁰, 70 eV, Res. 1000/4 KV, m/e (rel. Int.)
 564 M⁺ (fehlt), 529 (9), 501 (6), 342 (18), 341 (8),
 329 (23), 328 (100), 327 (5), 313 (7), 312 (5), 273
 (6), 248 (6), 231 (7), 220 (6), 219 (8), 218 (18),
 207 (13), 205 (12), 204 (6), 203 (12), 191 (10),
 190 (6), 189 (20), 187 (10), 179 (6), 177 (8), 175
 (10), 173 (5), 167 (20), 165 (7), 163 (15), 162 (14),
 161 (10), 159 (6), 155 (2), 111 (26), 101 (41)

11.0 Übersicht über das Vorkommen der bisher bekannten Flavon-C-glykoside (bis Mitte 1974)

ALGAE

CHARACEAE	Nitella Hookeri	MARKHAM u. PORTER, 1969
RHODOPHYCEAE	Phylophora nervosa	BESCHIA 1974 (unpubl.)

BRYOPHYTA

HEPATICA	Hymenophytum flabelatum	MARKHAM u.a., 1969
JUNGERMANIACEAE	Plagiochila asplenoides	HARBORNE, 1969
	Reboulia	MARKHAM u.a., 1972
MUSCI	Mnium-Arten	MELCHERT u. ALSTON, 1965
PORELLACEAE	Porella (= Madotheca) platyphylla	MOLISCH, 1911 NILSSON, 1969 TJUKAVKINA u.a., 1970 NILSSON, 1973

PTERIDOPHYTA

CYATACEAE	Cyathea faurieri Copel.	UENO u.a., 1963 SOEDER u. BABB, 1972
PTERIDACEAE	Spheropteris chusana	UENO u.a., 1963

CYCADOPHYTINA

ZAMIACEAE	Dioon spec.	CARSON u. WALLACE, 1972
-----------	-------------	-------------------------

GYMNOSPERMAE

PINACEAE	Larix laricina C. Koch	NIEMAN u. BEKOBY, 1971
----------	------------------------	------------------------

ANGIOSPERMAE

ACERACEAE	Acer palmatum Thunb.	ARTITOMI, 1963
APIACEAE	Anethum graveolens L. (Frucht)	DRANIK, 1970
	Cryptotaenia canadensis DC Coll.	HARBORNE u. WILLIAMS, 1972 CROWDEN u.a., 1969
	Laretia acaulis Gill.	CROWDEN u.a., 1969
	Opopanax chironium Koch.	CROWDEN u.a., 1969
ASTERACEAE	Achillea fragrantissima Sch. Bip.	SHALABY u.a., 1965
	Artemisia transsilien-sis P. Poljakov	CHUMBALOV u. FADEEVA, 1970
	Catananche caeruleum L.	PROLIAC, (unpubl.)
	Centaurea cyanus St. Lag.	ASEN u. JURD, 1967
	Eupatorium serrotinum Michx.	WAGNER u.a., 1972
	Gaillardia pulchella Foug.	WAGNER u.a., 1972
	Helenium-Arten	WAGNER u.a., 1972
	Helichrysum spec.	RIMPLER u.a., 1963
	Stachelina spec.	RAYNAUD u.a., 1971
	Senecio spec.	GLENNIE u.a., 1971

ANGIOSPERMAE

BRASSICACEAE	<i>Alliaria officinalis</i> Andrz.	PARIS u.DELAVEAU, 1962 SINN, 1967
CARYOPHYLLACEAE	<i>Diantus</i> -Arten	SINN, 1967
	<i>Elisanthe</i> -Arten	SINN, 1967
	<i>Gypsophila spec.</i>	DARMOGRAI u.a., 1968
	<i>Melandrium suaveolens</i> Dehischk.	SINN, 1967
	<i>Polycarpon tetraphyllum</i> L.	SINN, 1967
	<i>Saponaria</i> -Arten	BARGER, 1906 SINN, 1967
	<i>Silene</i> -Arten	PLOUVIER, 1967 SINN, 1967 LITVINENKO u.DARMOGRAI, 1968 DARMOGRAI u.LITVINENKO, 1971
	<i>Vaccaria spec.</i>	LITVINENKO u.a., 1967
CHENOPODIACEAE	<i>Beta vulgaris</i> L.	GARDNER, 1967
CICHORIACEAE	<i>Tragopogon</i> -Arten	KROSCHESKY u.a., 1969
COMBRETACEAE	<i>Combretum micranthum</i> G.Don.	JENTZSCH u.a., 1962
CUCURBITACEAE	<i>Bryonia dioica</i> Jacq.	PARIS u.a., 1966 SINN, 1967 LEIBA u.a., 1968 MONTIES, 1971
	<i>Cucumis spec.</i>	
DIPSACACEAE	<i>Cephalaria leucantha</i> Schrader	PLOUVIER, 1967 BOUILLANT, 1972
	<i>Cephalania</i> -Arten	GALLE, 1974
	<i>Dipsacus</i> -Arten	PLOUVIER, 1966
	<i>Knautia</i> -Arten	SINN, 1967 GALLE, 1974
	<i>Scabiosa</i> -Arten	PLOUVIER, 1966 SINN, 1967 GALLE, 1974
ERICACEAE	<i>Vaccinium bracteatum</i> , Thunb.	YASUE, 1965
EUPHORBIACEAE	<i>Croton zambezicus</i> Muell.	WAGNER u.a., 1970
	<i>Hevea spec.</i>	SUBRAMANIAN, 1971
	<i>Jatropha gossypifolia</i> L.	SUBRAMANIAN, 1971

ANGIOSPERMAE

FABACEAE	<i>Argyrolobium</i> -Arten	HARBORNE, 1969
	<i>Aspalathus linearis</i> R.Dahlgr.	KOEPPEN u.a., 1962 DAHLGREEN, 1963 KOEPPEN u.ROUX, 1965
	<i>Calycotome spinosa</i> Link.	HARBORNE, 1969
	<i>Cassia spec.</i>	ANTON u.DUQUENOIS, 1968 TRAJMAN, 1972
	<i>Castanospermum spec.</i>	SIMES, 1949 EADÉ u.a., 1962; 1966

ANGIOSPERMAE

FABACEAE	Chamaecytisus-Arten	HARBORNE, 1969
	Crotalaria-Arten	HARBORNE, 1969 SUBRAMANIAN u.a., 1967; 1969; 1970
	Cytisus-Arten	HARBORNE, 1969
	Dalbergia paniculata	NARANAYAN, 1971
	Desmodium spec.	ARITOMI u.KAWASAKI, 1968 CHERNOBROVAYA u.a., 1970
	Glycyrrhiza spec.	LITVINENKO u.KOVALEV, 1967 LITVINENKO u.GRAUKINA, 1970 LITVINENKO u.NADEZHINA, 1972
	Laburnum (Cytisus) anagyroides	PARISu.STAMBOULI, 1961 HÖRHAMMER u.a., 1962 HARBORNE, 1969
	Lathyrus-Arten	SINN, 1967
	Lespedeza-Arten	PARIS, 1962; 1964 GLYZIN u.a., 1970 WAGNER u.a., 1972 HARBORNE, 1969
	Lupinus-Arten	HARBORNE, 1969
	Lygos-Arten	BHATIA u.a., 1966
	Parkinsonia-Arten	OCKENDON u.a., 1966
	Psoralea-Arten	SHIBATA u.a., 1959
	Pueraria thunbergiana	MURAKAMI u.a., 1960
	Benth.	BHUTANI u.a., 1969 HÖRHAMMER u.a., 1962
	Sarothamnus scoparium Koch.	
	Spartium junceum L.	HÖRHAMMER u.a., 1962 LEWIS u.a., 1962; 1964
	Tamarindus indica L.	BHATIA u.a., 1964; 1966
	Teline linifolia	HARBORNE, 1969
	Webb.u.Berth.	
	Trigonella foenum- graecum L.	ADAMSKA u.LUTOMSKI, 1971 WAGNER, (unpubl.) SESHADRI u.a., 1972
FAGACEAE	Castanospermum australe A.Cunn.	EADE u.a., 1962
	Nothofagus fusca Oerst.	HILLIS u.INOUE, 1967
GENTIANACEAE	Gentiana-Arten	LEBRETON, 1973
	Gentiana lutea L.	BELLMANN u.a., 1973
	Gentiana nivalis L.	HOSTETTMANN u.a., 1973 HOSTETTMANN u.a., 1974
	Swertia-Arten	ASAHINA u.a., 1942 KOMATSU u.TIMIMORI, 1966 KOMATSU u.a., 1967; 1968 TIMIMORI u.KOMATSU, 1969 MIANA, 1973
GESNERIACEAE	Cyrtandra pendula Nadeaud	HARBORNE, 1965
LAURACEAE	Bleischmiedia spec.	HARBORNE u.MENDEZ, 1969

GIOSPERMAE

LINACEAE	Linum-Arten	SINN, 1967 IBRAHIM, 1969 IBRAHIM u.SHAW, 1970 DUBOIS u.MABRY, 1971 WAGNER u.a., 1972
LYTHRACEAE	Lythrum spec.	PARIS, 1968
MALVACEAE	Hibiscus-Arten	NAKAOKI, 1944 SINN, 1967
MORACEAE	Humulus Japonicus Sieb.	ARITOMI, 1963
MYRTACEAE	Eucalyptus hemiphloia F.Muell.	HILLIS u.CARLE, 1963 HILLIS u.HORN, 1965
NYPHEACEAE	Cabomba spec. Nymphaea alba L.	BOUTARD, 1972 TAKU u.a., 1970
OCHNACEAE	Brackenridgea zangue- barica	BOMBARDELLI u.a., 1974
OXALIDACEAE	Oxalis cernua Thunb.	SHIMOKORIYAMA u.GEISSMAN, 1962
PASSIFLORACEAE	Passiflora-Arten	GLOTZBACH u.a., 1968
PIPERACEAE	Piper spec.	BOUTARD, 1972
PLUMBAGINACEAE	Limonium spec.	ASEN u.PLIMMER, 1972
POLEMONIACEAE	Pflox drummondi Hook	MABRY u.a., 1972
POLYGONACEAE	Polygonum orientale L. Rumex spec. Fagopyrum spec.	HÖRHAMMER u.a., 1958;1959 ARITOMI u.a., 1965 MARGNA u.a., 1967
RANUNCULACEAE	Adonis-Arten Ranunculus-Arten Thalictrum-Arten Trollius europeus L.	HÖRHAMMER u.a., 1960 CHERNOBAI u.a., 1968 DROZD u.a., 1971 DROZD, 1969 WAGNER u.a., 1971 SACHS, 1963
ROSACEAE	Crataegus-Arten	FIEDLER, 1955 GEISSMAN u.FIEDLER, 1956 MRUGASIEWICH, 1963 FIZEL, 1965 LEWAK, 1966 BATYUK u.CHERNOBROVAYA, 1966
RUTACEAE	Citrus-Arten Teclea spec.	CHOPIN u.a., 1964 HOROWITZ u.GENTILI, 1966 GENTILI u.HOROWITZ, 1968 PARIS u.a., 1968
SIMARUBIACEAE	Ailanthus spec.	KAPOOR u.a., 1971
SCROPHULARIACEAE	Gratiola officinalis L.	LITVINENKO u.a., 1969 BORODIN u.a., 1970
THEACEAE	Thea spec.	SAKAMOTO, 1967;1969;1970

ANGIOSPERMAE

ULMACEAE	Zelkova serrata Makino	FUNAOKA, 1956 FUNAOKA u.a., 1957 HILLIS u.a., 1966 OELRICHS u.a., 1968
	Trema aspera Blume	
VERBENACEAE	Vitex-Arten	PERKIN, 1898; 1900 RAO u.a., 1956 EVANS, 1957 BRIGGS u.CAMBIE, 1958 SEIKEL u.a., 1959 HÄNSEL u.RIMPLER, 1963 SEIKEL u.MABRY, 1965 HÄNSEL u.a., 1965 RAO, 1965 HOROWITZ u.GENTILI, 1966
VIOLACEAE	Viola tricolor L.	HÖRHAMMER u.a., 1965 ROSPRIM, 1966 DÜLL, 1970 WAGNER u.a., 1972
VITACEAE	Vitis cinerea Noroncha	WAGNER u.a., 1967
ALISMACEAE	Alisma spec. Sagittaria spec. Echinodorus spec.	BOUTARD, 1972 BOUTARD, 1973 BOUTARD, 1973
ARACEAE	Arum spec. Biarum spec.	PHOUPHAS, 1956 SINN, 1967 BOUTARD, 1972 PHOUPHAS, 1956
ARECACEAE	Chamaedorea spec. Chamaerops humilis Mart. Howea forsteriana Becc. Oreodoxa regia H.B.u.K. Phoenix dactylifera	WILLIAMS u.a., 1971 WILLIAMS u.a., 1971 WILLIAMS u.a., 1971 WILLIAMS u.a., 1971 WILLIAMS u.a., 1971
BUTOMACEAE	Butomus spec. Limnocharis spec.	BOUTARD, 1972 BOUTARD u.a., 1973 BOUTARD, 1972 BOUTARD u.a., 1973
COMMELINACEAE	Commelina comunis L.	TAKEDA u.a., 1966 KOMATSU u.a., 1968
CYPERACEAE	Carex-Arten Cladium mariscus P.Br. Prod. Cyperus longus L. Rhynchospora alba Vahl. Scirpus-Arten Eriophorum-Arten	HARBORNE, 1971 HARBORNE, 1971 HARBORNE, 1971 HARBORNE, 1971 HARBORNE, 1971 HARBORNE, 1971
HYDROCHARITACEAE	Elodea spec.	BOUTARD, 1972 BOUTARD u.a., 1973

NGIOSPERMAE

IRIDACEAE	Iris-Arten	HIROSE u.a., 1962 KAWASE u.YAGISHITA, 1968 KAWASE, 1968 CARTER, nicht ver. ASEN u.a., 1970
JUNCAGINACEAE	Triglochin	BOUTARD, 1972 BOUTARD u.a., 1973
LEMNACEAE	Lemna-Arten	McCLURE, 1964 TIKHONOV u.a., 1965 WALLACE u.ALSTON, 1966 McCLURE u.ALSTON, 1966 ALSTON, 1966; 1968 WALLACE u.a., 1969 TIKHONOV u.a., 1970
	Spirodela-Arten	JURD u.a., 1957 TIKHONOV, 1966 McCLURE u.ALSTON, 1966 ALSTON, 1966; 1968 McCLURE, 1968 REZNIK u.MENSCHIK, 1969 McCLURE u.ALSTON, 1966 ALSTON, 1966; 1968
	Wolffia-Arten	
LILIACEAE	Ornithogalum-Arten	SINN, 1967
POACEAE	Avena-Arten	HARBORNE u.HALL, 1964 WEISSENBOCK u.a., 1972 HARBORNE u.HALL, 1964
	Agrostis canina L.	SINN, 1967
	Bromus erectus Huds.	HARBORNE u.HALL, 1964
	Briza media L.	SEIKEL u.GEISSMAN, 1957 SEIKEL u.BUSCHNELL, 1959 SEIKEL u.a., 1962 SINN, 1967 CARLIN u.a., 1974
	Hordeum-Arten	HARBORNE u.HALL, 1964 HARBORNE u.HALL, 1964 SALEH u.a., 1971 HARBORNE u.HALL, 1964 KING, 1962 HARBORNE u.HALL, 1964 JULIAN u.a., 1971
	Poa compressa Urv.	BOUTARD, 1972
	Stipa-Arten	BOUTARD u.a., 1972 BOUTARD, 1973
	Oryza sativa L.	
	Triticum-Arten	
POTAMOGETONACEAE	Potamogeton-Arten	

Literatur zu 11.0

- ADAMSKA, M. u. LUTOMSKI, J. (1971), *Planta Med.* 20, 224
 ANTON, R. u. DUQUENOIS, P. (1968), *Ann.Pharm.Fr.* 26, 673
 ARITOMI, M. (1963), *J.Pharm.Soc.Japan* 83, 737
 ARITOMI, M., KIYOTA I. u. MAZAKI, T. (1965), *Chem.Pharm.Bull.* 13, 1470
 ARITOMI, M. u. KAWASAKI, T. (1968), *Chem.Pharm.Bull.* 16, 1842
 ASAHINA, Y., ASANO J. u. UYENO, Y. (1942), *J.Pharm.Soc.Japan* 62, 22
 ASEN, S. u. JURD, L. (1967), *Phytochemistry* 6, 577
 ASEN, S., STEWART, R.N., NORRIS, K.H. u. MASSIE, D.R. (1970), *Phytochemistry* 9, 619
 ASEN, S. u. PLIMMER, J.R. (1972), *Phytochemistry* 11, 2601
 BARGER, G. (1906), *J.chem.Soc.* 89, 1210
 BATYUK, V.S. u. CHERNOBROVAYA, N.V. (1966), *Khim.Prir.Soedin.* 2, 90
 BESCHIA M. (1974) unpubl.
 BHATIA, V.K., GUPTA, S.R. u. SESHADRI, T.R. (1964), *Curr.Sci.* 33, 581
 BHATIA, V.K., GUPTA, S.R. u. SESHADRI, T.R. (1966), *Phytochemistry* 5, 177
 BHATIA, V.K., GUPTA, S.R. u. SESHADRI, T.R. (1966), *Tetrahedron* 22, 1147
 BHATIA, V.K. u. SESHADRI, T.R. (1967), *Curr.Sci.* 36, 111
 BHUTANI, S.P., CHIBBER, S.S. u. SESHADRI, T.R. (1969), *Indian J. Chem.* 7, 210
 BOUTARD, B. (1972), *Dissertation Universität Claude Bernard, Lyon, No. 136*
 BOUTARD, B., BOUILLANT, M.L., CHOPIN, J. u. LEBRETON, Ph. (1972), *C.R.Acad.Sci., Ser. D* 274, 1099
 BOUTARD, B., BOUILLANT, M.L., LEBRETON, Ph. u. CHOPIN, J. (1973), *Biochemical Systematics*, in press.
 BRIGGS, L.H. u. CAMBIE, R.C. (1958), *Tetrahedron* 3, 269
 CAMBIE, R.C. (1959), *Chem.Ind.(London)* 87
 CARLIN, R.M. u. McCLURE, J.W. (1974), *Phytochemistry* 13, 1009
 CARSON, J.L. u. WALLACE, J.W. (1972), *Phytochemistry* 11, 842
 BOMBARDELLI, E. BONATI, A. u. MUSTICH, G. (1974), *Phytochemistry* 13, 295
 BORODIN, L.I., LITVINENKO, V.I. u. KURINNAYA, N.V. (1970), *Khim. Prir.Soedin.* 6, 19
 BOUILLANT, M.L., CHOPIN, J. u. PLOUVIER, V. (1972), *Phytochemistry* 11, 1858
 CHERNOBAI, V.T., KOMISSARENKO, N.F. u. LITVINENKO, V.I. (1968), *Khim.Prir.Soedin.* 4, 51
 CHERNOBROVAYA, N.V., KOMISSARENKO, N.F., BATYUK, V.S. u. KOLESNIKOV, D.G. (1970), *Khim.Prir.Soedin.* 5, 634
 CHOPIN, J., ROUX, B. u. DURIX, A. (1964), *C.R.Acad.Sci.* 259, 3111
 CHUMBALOV, T.K. u. FADEEVA, O.V. (1970), *Khim.Prir.Soedin.* 6, 364
 CRAWFORD, D.J. u. LANKOW, D.L. (1972), *Phytochemistry* 11, 2571
 CROWDEN, R.K., HARBORNE, J.B. u. HEYWOOD, V.H. (1969), *Phytochemistry* 8, 1963
 DAHLGREEN, R. (1963), *Opera Botanika* 9, 1
 DARMOGRAI, V.N., LITVINENKO, V.I. u. KRIVENCHUK, P.E. (1968), *Khim.Prir.Soedin.* 4, 248
 DARMOGRAI, V.N. u. LITVINENKO, V.I. (1971), *Farm.Zh.(Kiev)* 26, 70
 DRANIK, L.I. (1970), *Khim.Prir.Soedin.* 2, 268

- DROZD, G.A. u. LITVINENKO, V.I. (1969), Khim.Prir.Soedin. 5, 180
DROZD, G.A., KORESHCHUK, K.E., KHAPUGINA, L.L. u. MIROSCHNIKOV, E.V. (1971), Khim.Prir.Soedin. 7, 526
DUBOIS, J. u. MABRY, T.J. (1971), Phytochemistry 10, 2839
DÜLL, P. (1970), Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München
EADE, R.A., SALASOO, I. u. SIMES, J.J.H. (1962), Chem.Ind.(London), 1720
EADE, R.A., SALASOO, I. u. SIMES, J.J.H. (1966), Aust.J.Chem. 19, 1717
EVANS, W.H., MCGOOKIN, A., JURD, L., ROBERTSON, A. u. WILLIAMSON, W.R.N. (1957), J.chem.Soc. 3510
FIEDLER, U. (1955), Arzneim.Forsch. 5, 609
FIZEL, J. (1965), Arzneim.Forsch. 15, 1417
FUNAOKA K. (1956), Chem.Abstr. 50, 14729
FUNAOKA, K. (1957), Mokuzai Gakkaishi 3, 218
FUNAOKA, K. u. TANAKA, M. (1957), Mokuzai Gakkaishi 3, 173
GARDNER, R.L., KERST, A.F., WILSON, D.M. u. PAYNE, M.G. (1967), Phytochemistry 6, 417
GEISSMAN, T. u. FIEDLER, U. (1956), Naturwissenschaften 43, 226
GENTILI, B. u. HOROWITZ, R.M. (1968), J.org.Chem. 33, 1571
GLENNIE, C.W., HARBORNE, J.B., ROWLEY, G.D. u. MARCHANT, C.J. (1971), Phytochemistry 10, 2413
GLOTZBACH, B. u. RIMPLER, H. (1968), Planta Med. 16, 1
GLYZIN, V.I., BANKOSKI, A.I., ZHURBA, O.V. u. SHEJCHENKO, V.I. (1970), Khim.Prir.Soedin. 4, 473
HÄNSEL, R. u. RIMPLER, H. (1963), Arch.Pharm. 296, 598
HÄNSEL, R., LEUCKERT, CH., RIMPLER, H. u. SCHAAF, D. (1965), Phytochemistry 4, 19
HARBORNE, J.B. u. HALL, E. (1964), Phytochemistry 3, 421
HARBORNE, J.B. (1965), Phytochemistry 4, 107
HARBORNE, J.B. (1969), Phytochemistry 8, 1449
HARBORNE, J.B. u. MENDEZ, J. (1969), Phytochemistry 8, 763
HARBORNE, J.B. (1971), Phytochemistry 10, 1569
HARBORNE, J.B. u. WILLIAMS, C.A. (1972), Phytochemistry 11, 1741
HILLIS, W.E. u. CARLE, A. (1963), Aust.J.Chem. 16, 147
HILLIS, W.E. u. HORN, D.H.S. (1965), Aust.J.Chem. 18, 531
HILLIS, W.E. u. HORN, D.H.S. (1966), Aust.J.Chem. 19, 705
HILLIS, W.E. u. INOUE, T. (1967), Phytochemistry 6, 59
HIROSE, Y., HAYASHI, K.A., WAGISHI, E. u. SHIBATA, B. (1962), Kumamoto Pharm.Bull. 5, 48
HOSTETTMANN, K., GUILLAMOD, A.-J., Helv.chim.Acta (1974) 57
HOSTETTMANN, K. u. Mitarb., Helv.chim.Acta (1973) 56
HÖRHAMMER L., WAGNER, H. u. GLOGGENGIESSER, F. (1958), Arch.Pharm. 291, 126
HÖRHAMMER, L., WAGNER, H. u. DHINGRA, H.S. (1959), Arch.Pharm. 292, 83
HÖRHAMMER, L., WAGNER, H., NIESCHLAG, H. u. WILDI, G. (1959), Arch. Pharm. 292, 380
HÖRHAMMER, L., WAGNER, H. u. LEEB, W. (1960), Arch.Pharm. 65, 264
HÖRHAMMER, L., WAGNER, H. u. BEYERSDORFF, P. (1962), Naturwissenschaften 49, 392
HÖRHAMMER, L., WAGNER, H., RÖSPRIM, L., MABRY, T.J. u. RÖSLER, H. (1965), Tetrahedron Letters 22, 1707
HOROWITZ, R.M. u. GENTILI, B. (1966), Chem.Ind. (London) 625

- IBRAHIM, R.K. (1969), Biochim.Biophys.Acta 192, 549
IBRAHIM, R.K. u. SHAW, M.A. (1970), Phytochemistry 9, 1855
JENTZSCH, K., SPIEGEL, P. u. FUCHS, L. (1962), Planta Med. 10, 1
JULIAN, E.A., JOHNSON, G., JOHNSON, D.K. u. DONELLY, B.J. (1971),
Phytochemistry 10, 3185
JURD, L., GEISSMAN, T.A. u. SEIKEL, M.K. (1957), Arch.Biochem.
Biophys. 67, 284
KAPOOR, S.K., AHMAD, P.I. u. ZAMAN, A. (1971), Phytochemistry
10, 3333
KAWASE, A. (1968), Agr.Biol.Chem. 32, 1028
KAWASE, A. u. YAGISHITA, K. (1968), Agr.Biol.Chem. 32, 537
KING, H.G.C. (1962), J.Food Sci. 27, 446
KOEPPEN, B.H. (1962), Chem.Ind.(London) 2145
KOEPPEN, B.H., SMIT, C.J.B. u. ROUX, D.G. (1962), Biochem.J. 83, 507
KOEPPEN, B.H. u. ROUX, D.G. (1965), Biochem.J. 97, 444
KOEPPEN, B.H. u. ROUX, D.G. (1965), Tetrahedron Letters 39, 3497
KOMATSU, M. u. TOMIMORI, T. (1966), Tetrahedron Letters 15, 1611
KOMATSU, M., TOMIMORI, T. u. ITO, M. (1967), Chem.Pharm.Bull. 15, 263
KOMATSU, M., TOMIMORI, T., MAKIGUCHI, Y. u. ASANO, K. (1968),
Yakugaku Zasshi 88, 832
KOMATSU, M., TOMIMORI, T., TAKEDA, K. u. HAYASHI, K. (1968), Chem.
Pharm.Bull. 16, 1413
KROSCHESKY, J.R., MABRY, T.J., MARKHAM, K.R. u. ALSTON, R.E.
(1969), Phytochemistry 8, 1495
LEBRETON, PH. (1973), Plantes Medicinales et Phytotherapie, in press.
LEIBA, S., DELAVEAU, P. u. PARIS, R.R. (1968), Plantes Medicinales
et Phytotherapie II, (2), 81
LEWAK, S. (1966), Roczn.Chem. 40, 445
LEWIS, Y.S. u. NEELAKANTAN, S. (1962), Curr.Sci. 31, 508
LEWIS, Y.S. u. NEELAKANTAN, S. (1964), Curr.Sci. 33, 460
LITVINENKO, V.I. u. KOVALEV, I.P. (1967), Khim.Prir.Soedin. 3, 56
LITVINENKO, V.I. u. GRANKINA, V.P. (1970), Rast.Resur. 6, 395
LITVINENKO, V.I. u. NADEZHINA, T.P. (1972), Rast.Resur. 8, 35
LITVINENKO, V.I. u. DARMOGRAI, V.N. (1968), Dokl.Akad.Nauk.
Ukrajn, RSRB 30, 639
LITVINENKO, V.I., BORODIN, L.I. u. KURINNAYA, N.V. (1969), Khim.
Prir.Soedin. 5, 328
LITVINENKO, V.I., DARMOGRAI, V.N., KRIVENCHUK, P.E. u. ZOZ, I.G.
(1969), Rast.Resur. 5, 369
MABRY, T.J., SHARON, Y. u. WOODLAND, S. (1971), Phytochemistry
10, 677
MARKHAM, K.R. u. PORTER, L.J. (1973), Phytochemistry 12, 2007
MARKHAM, K.R., PORTER, L.J. u. BREHM, B.G. (1969), Phytochemistry
8, 2193
MARKHAM, K.R. u. PORTER, L.J. (1969), Phytochemistry 8, 1777
MARGNA, U., HALLOP, L., MARGNA, E. u. TOHVER, M. (1967), Biochim.
Biophys.Acta 136, 396
McCLURE, J.W. (1964), Dissertation Universität Texas, Austin USA
McCLURE, J.W. u. ALSTON, R.E. (1966), Amer.J.Bot. 53, 849
McCLURE, J.W. (1968), Plant Physiol. 43, 193
MIANA, G.A. (1973), Phytochemistry 12, 728
MELCHERT, T.E. u. ALSTON, R.E. (1965), Science 150, 1170
MOLISCH, H. (1911), Ber.botan.Ges. 29, 486
MONTIES, B. (1971), Ind.International Congress on Photosynthesis,
Stresa

- MURUGASIEWICZ, K. (1963), Biul.Inst.Roslin.Lecznicznych. 9, 1
- MURAKAMI, T., NISHIKAWA, Y. u. ANDO, T. (1960), Chem.Pharm.Bull 8, 688
- NAKAOKI, T. (1944), J.Pharm.Soc.Japan 64, 57
- NARAYANAN, V. u. SESHADRI, T.R. (1971), Indian J.Chem. 9, 14
- NIEMANN, G.J. u. BEKOY, R. (1971), Phytochemistry 10, 893
- NILSSON, E. (1969), Acta Chem.Scand. 23, 2910
- NILSSON, E. (1973), Phytochemistry 12, 722
- OCKENDON, D.J., ALSTON, R.E. u. NAIFEH, K. (1966), Phytochemistry 5, 601
- OELEICHS, P., MARSHALL, J.T.B. u. WILLIAMS, D.H. (1968), J.Chem. Soc. 941
- PARIS, R.R. u. STAMBOULI, A. (1961), C.R.Acad.Sci. 252, 1659
- PARIS, R.R. (1962), Pharm.Acta.Helv. 37, 336
- PARIS, R.R. u. DELAVEAU, P. (1962), C.R.Acad.Sci. 254, 928
- PARIS, R.R. u. ETCHEPARE, S. (1964), C.R.Acad.Sci. 258, 6003
- PARIS, R.R. u. PARIS, M. (1966), C.R.Acad.Sci.,Ser.D 263, 792
- PARIS, R.R. u. ETCHEPARE, S. (1968), Ann.Pharm.Fr. 26, 51
- PARIS, R.R. u. DEBRY, M. (1973), Plantes medicinales et phyto-therapie 2, 135
- PERKIN, A.G. (1899), Proc.Chem.Soc. 15, 123
- PERKIN, J. (1900), J.Chem.Soc. 77, 422
- PHOUPHAS, C. (1956), C.R.Acad.Sci. 242, 1641
- PLOUVIER, V. (1966), C.R.Acad.Sci.,Ser.D 262, 1368
- PLOUVIER, V. (1967), C.R.Acad.Sci.,Ser.D 265, 516
- RAO, C.B. u. VENKATESWARLU, V. (1956), Curr.Sci. 25, 328
- RAO, D.S. (1965), Naturwissenschaften 52, 262
- RAYNAUD, J., GORUNOVIC, M. u. LEBRETON, PH. (1971), Planta Med. 20, 199
- REZNIK, H. u. MENSCHICK, R. (1969), Z.Pflanzenphysiol. 61, 348
- RIMPLER, H., LANGHAMMER, L. u. FRENZEL, H.J. (1963), Planta Med. 11, 325
- ROSPRIM, L. (1966), Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München
- SACHS, A. (1963), Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München
- SAKAMOTO, Y. (1967), Agr.Biol.Chem. 31, 1029
- SAKAMOTO, Y. (1969), Agr.Biol.Chem. 33, 959
- SAKAMOTO, Y. (1970), Agr.Biol.Chem. 34, 919
- SALEH, N.A.M., BOHM, B.A. u. MAZE, J.R. (1971), Phytochemistry 10, 490
- SEIKEL, M.K. u. BUSHNELL, A.J. (1959), J.org.Chem. 24, 1995
- SEIKEL, M.K., HOLDER, D.J. u. BIRZGALIS, R. (1959), Arch.Biochem. Biophys. 85, 272
- SEIKEL, M.K., BUSHNELL, A.J. u. BIRZGALIS, R. (1962), Arch.Biochem. Biophys. 99, 451
- SEIKEL, M.K. u. MABRY, T.J. (1965), Tetrahedron Letters 16, 1105
- SEIKEL, M.K. u. GEISSMAN, T.A. (1957), Arch.Biochem.Biophys. 71, 17
- SHALABY, A.F., TSINGARIDAS, K. u. STEINEGGER, E. (1965), Pharmac. Acta Helv. 40, 19
- SHIBATA, S., MURAKAMI, T., NISHIKAWA, Y. u. HARADA, M. (1959), Chem.Pharm.Bull. 7, 134
- SHIMOKORYAMA, M. u. GEISSMAN, T.A. (1962), Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters (Gore T. et al., eds), Academic Press, New York and London, pp. 255

- SIMES, J.J.H. (1949), M.Sc.Thesis, University of Sydney, Australia
 SINN, M. (1967), Dissertation Universität Würzburg
 SOEDER, R.W. u. BABB, M.S. (1972), *Phytochemistry* 11, 3079
 SUBRAMANIAN, S.S. u. NAGARAJAN, S. (1969), *Curr.Sci.* 38, 65
 SUBRAMANIAN, S.S. u. NAGARAJAN, S. (1970), *Phytochemistry* 9, 2581
 SUBRAMANIAN, S.S., NAGARAJAN, S. u. SULOCHANA, N. (1971), *Phytochemistry* 10, 1690
 SUBRAMANIAN, S.S., NAGARAJAN, S. u. SULOCHANA, N. (1971), *Phytochemistry* 10, 2548
 TAKEDA, K., MITSUI, S. u. HAYASHI, K. (1966), *Botan.Mag.(Tokyo)*, 79, 578
 TAKU, E.P., TIKHONOV, A.I. u. LITVINENKO, V.I. (1970), *Khim.Prir. Soedin.* 6, 629
 TIKHONOV, O.I., KRIVENCHUK, P.E., LITVINENKO, V.I. u. KOVALOV, I.P. (1965), *Farm.Zh.* 20, 53
 TIKHONOV, O.I., KRIVENCHUK, P.E. u. LITVINENKO, V.I. (1966), *Farm. Zh.* 21, 40
 TJUKAVKINA, N.A., BENESOVA, V. u. HEROUT, V. (1970), *Collect. Czech.Chem.Comm.* 35, 1306
 TOMIMORI, T. u. KOMATSU, M. (1969), *Yakugaku Zasshi* 89, 1276
 TRAJMAN, G. (1972), Dissertation Universität Grenoble
 UENO, A., OGURI, N., HORI, K., SAIKI, Y. u. HARADA, T. (1963), *Yakugaku Zasshi* 83, 420
 WAGNER, H., PATEL, J., HÖRHAMMER, L., YAP, F. u. REICHARDT, A. (1967), *Z.Naturforsch.* 22b, 988
 WAGNER, H., HÖRHAMMER, L. u. KIRALY, I.C. (1970), *Phytochemistry* 9, 897
 WAGNER, H., IYENGAR, M.A. u. BEAL, J.L. (1971), *Phytochemistry* 10, 2553
 WAGNER, H., BUDWEG, W., IYENGAR, M.A., VOLK, O. u. SINN, M. (1972), *Z.Naturforsch.* 27b, 809
 WAGNER, H., IYENGAR, M.A. DÜLL, P. u. HERZ, W. (1972), *Phytochemistry* 11, 1506
 WAGNER, H., IYENGAR, M.A. u. HERZ, W. (1972), *Phytochemistry* 11, 851
 WAGNER, H., IYENGAR, M.A. u. HERZ, W. (1972), *Phytochemistry* 11, 446
 WAGNER, H., IYENGAR, M.A. u. HÖRHAMMER, L. (1972), *Phytochemistry* 11, 1518
 WAGNER, H., IYENGAR, M.A., HÖRHAMMER, L. u. HERZ, W. (1972), *Phytochemistry* 11, 1857
 WAGNER, H., ROSPRIM, L. u. DÜLL, P. (1972), *Z.Naturforsch.* 27b, 954
 WALLACE, J.W. u. ALSTON, R.E. (1966), *Plant and Cell Physiol.* 7, 699
 WALLACE, J.W., MABRY, T.J. u. ALSTON, R.E. (1969), *Phytochemistry* 8, 93
 WALLACE, J.W. u. MABRY, T.J. (1970), *Phytochemistry* 9, 2133
 WEISSENBUCK, G., FLEING, I. RUPPEL, H.G. (1972), *Z.Naturforsch.* 27b, 1216
 WILLIAMS, C.A., HARBORNE, J.B. u. CLIFFORD, H.T. (1971), *Phytochemistry* 10, 1059
 YASUE, M., ITAYA, M., OSHIMA, H. u. FUNAHASHI, S. (1965), *Yakugaku Zasshi* 85, 553

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) V.PLOUVIER, C.R.Acad.Sc.Paris 265, 516 (1967)
- 2) J.CHOPIN u. M.L.BOUILLANT, Biochemical Systematics, i. Druck (1973)
- 3) R.WILLSTÄTTER u. H.MALLISON, S.B.Preuss.Akad.Wiss.Phys.Math.Kl. 769 (1914)
- 4) C.W.WILSON, J.Amer.chem.Soc. 61, 2303 (1939)
- 5) K.TAUBÖCK, Naturwissenschaften 30, 439 (1942)
- 6) L.H.BRIGGS u. R.H.LOCKER, J.chem.Soc.(London) 3131 (1951)
- 7) L.JURD u. R.M.HOROWITZ, J.Org.Chem. 22, 1618 (1957)
- 8) L.JURD, Phytochemistry 8, 445 (1969)
- 9) T.J.MABRY, K.R.MARKHAM, M.B.THOMAS, The Systematic Identification of Flavonoids, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1970)
- 10) G.BARGER, J.chem.Soc. 89, 1210 (1906)
- 11) S.ISEDA, Bull.Chem.Soc.Japan 30/6, 625 (1957)
- 12) B.H.KOEPPEN u. D.G.ROUX, Biochem.J. 97, 444 (1965)
- 13) J.E.HAY u. L.J.HAYNES, J.chem.Soc. 3141 (1956)
- 14) L.MALAPRADE, Bull.Soc.chem. 43, 685 (1928)
- 15) M.VISCONTINI, D.HOCH u. P.KÄRRER, Helv.chim.Acta 38, 642 (1955)
- 16) J.G.BUCHANAN, C.A.DEKKER u. A.G.LONG, J.chem.Soc.(London) 3162 (1950)
- 17) M.K.SEIKEL, T.A.GEISSMAN, Arch.Biochem.Biophys. 71, 17 (1957)
- 18) M.K.SEIKEL, A.J.BUSCHNELL u. R.BIRZGALLIS, Arch.Biochem. Biophys. 99, 451 (1962)
- 19) M.K.SEIKEL, J.H.S.CHOW u. L.FELDMAN, Phytochemistry 5, 439 (1966)
- 20) B.H.KOEPPEN, Z.Naturforsch. 19b, 173 (1964)
- 21) K.R.MARKHAM, L.J.PORTER u. B.G.BREHM, Phytochemistry 8, 2193 (1969)
- 22) H.WAGNER, L.ROSPRIM u. P.DÜLL, Z.Naturforsch. 27b, 954 (1972)
- 23) T.J.MABRY, J.KAGAN u. H.RÖSLER, University of Texas, Publ. No. 6418 (1964)
- 24) W.E.HILLIS u. D.H.S.HORN, Australian J.Chem. 18, 531 (1965)
- 25) T.J.MABRY, J.KAGAN u. H.RÖSLER, Phytochemistry 4, 177 (1965)
- 26) A.C.WAISS, R.E.LUNDIN u. D.STERN, Tetrahedron Letters 10, 513 (1964)
- 27) L.ROSPRIM, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München (1966)
- 28) R.M.HOROWITZ u. B.GENTILI, Chem.and Ind. 625 (1966)
- 29) A.PROX, Tetrahedron 24, 3697 (1968)
- 30) J.CHOPIN u. M.L.BOUILLANT, in Druck (1973)
- 31) J.S.BRIMACOMBE, B.D.JONES, M.STACEY u. J.J.WILLARD, Carbohydrate Res. 2, 167 (1966)
- 32) T.R.SESHADRI, A.R.SOOD u. I.P.VARSHNEY, Indian J.Chem. 10, 23 (1972)
- 33) S.HAKOMORI, J.Biochem. 55, 205 (1964)
- 34) M.C.BIOL, Dissertation Universität Claude Bernard Lyon No.225 (1973)
- 35) W.GAFFIELD u. R.M.HOROWITZ, J.C.S.Chem.Comm. (1972)
- 36) W.GAFFIELD, Priv.Mitteilung (1974)
- 37) A.PROLIAC, J.RAYNAUD, H.COMBIER, M.L.BOUILLANT u. J.CHOPIN, in Druck
- 38) J.CHOPIN, Priv.Mitteilung (1973)

- 39) L.HÖRHAMMER, H.WAGNER u. W.LEEB, Archiv d.Pharmazie 293/65, 264 (1960)
- 40) A.I.TIKHONOV, Khim.Issled.Farm (1970), Chem.Abstr.76, (1972)
- 41) W.LEEB, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München (1959)
- 42) P.FLEURY u. J.LANGE, J.de pharmazie et de chimie Paris 17, 196 (1933)
- 43) J.R.DYER, Meth.biochem.Anal. 3, 111 (1956)
- 44) B.H.KOEPPEN, Chem.and Ind. 2145 (1962)
- 45) J.MASSICOT, J.-P.MARTHE u. S.HEITZ, Bull.Soc.Chim.France 2712 (1963)
- 46) J.MASSICOT u. J.-P.MARTHE, Bull.Soc.Chim.France (1962)
- 47) B.GENTILI u. R.M.HOROWITZ, J.of Org.Chem. 33 (1968)
- 48) W.E.HILLIS u. D.H.S.HORN, Aust.J.Chem. 18, 531 (1965)
- 49) R.A.EADE u. W.E.HILLIS, Aust.J.Chem. 18, 715 (1965)
- 50) H.WAGNER u. O.SELIGMANN, Tetrahedron 29, 3029 (1973)
- 51) N.K.KOCHETKOV u. O.S.CHIZOV, Advan.Carbohydrate Chem. 21, 39 (1966)
- 52) G.A.DROZD, K.E.KORESHCHUK, L.L.KHAPUGINA u. E.V.MIROSHNIKOV, Khim.Prir.Soedin. (1971)
- 53) P.K.EVDOKIMOV, Chem.Abstr. 68, 5539 (1968)
- 54) H.D.GIBBS, J.biol.Chem. 72, 649 (1927)
- 55) K.KOMATSU u. T.TOMIMORI, Tetrahedron Letters 15, 1611 (1966)
- 56) J.CHOPIN u. M.L.BOUILLANT, Compt.rend. C 270, 331 (1970)
- 57) J.CHOPIN, A.DURIX u. M.L.BOUILLANT, Tetrahedron Letters 3657 (1966)
- 58) J.CHOPIN, B.ROUX, M.L.BOUILLANT, A.DURIX, A.d'ARCY, T.J.MABRY u. H.YOSHIOKA, Compt.rend. 268, 980 (1969)
- 59) M.ARITOMI, T.KOMORI u. T.KAWASAKI, Liebigs Annalen 734, 91 (1970)
- 60) G.A.MIANA, Phytochemistry 12, 728 (1973)
- 61) M.L.BOUILLANT, J.CHOPIN u. V.PLOUVIER, Phytochemistry 11, 1858 (1972)
- 62) M.K.SEIKEL u. A.J.BUSHNELL, J.of Org.Chem. 24, 1995 (1959)
- 63) R.M.CARLIN u. J.W.McCLURE, Phytochemistry 12, 1009 (1973)
- 64) J.B.HARBORNE u. E.HALL, Phytochemistry 3, 421 (1964)
- 65) H.G.C.KING, J.of Food Science 27, 446 (1962)
- 66) E.A.JULIAN, G.JOHNSON, D.K.JOHNSON u. B.J.DONNELLY, Phytochemistry 10, 3185 (1971)
- 67) G.WEISSENBOCK, I.FLEING u. H.G.RUPPEL, Z.Naturforschg. 27b, 1216 (1972)
- 68) K.HERRMANN, Pharmazie 13, 266 (1958)
- 69) J.B.HARBORNE, Phytochemistry 3, 151 (1964)
- 70) L.BIRKOFER, C.KAISER u. F.BECKER, Z.Naturforschg. 206, 923 (1965)
- 71) L.BIRKOFER, C.KAISER u. H.KOSMOL, Z.Naturforschg. 20b, 605 (1965)
- 72) J.B.HARBORNE, Phytochemistry 4, 107 (1965)
- 73) J.B.HARBORNE, Phytochemistry 6, 1569 (1967)
- 74) C.W.GLENNIE u. J.B.HARBORNE, Phytochemistry 10, 1325 (1971)
- 75) G.BARGER u. F.WHITE, Biochem.J. 17, 836 (1923)
- 76) A.ULUBELEN, E.T.CETIN, A.GURAN u. M.A.IYENGAR, Lloydia 34, 258 (1971)
- 77) L.HÖRHAMMER, H.WAGNER u. K.HEIN, J.Chromatog. 13, 235 (1964)

- 78) T.A.GAGE, C.D.DOUGLAS u. S.H.WENDER, Anal.Chem. 23, 1582 (1951)
- 79) K.FINK u. R.M.FINK, Proc.Soc.Explt.Biol.Med. 70, 654 (1949)
- 80) E.NÜRNBERG, Dtsch.Apotheker-Ztg. 101, 268 (1961)
- 81) S.M.PATRIDGE, Nature (London) 164, 443 (1949)

Herrn Professor Dr. H. Wagner danke ich sehr herzlich für die Anregung dieser Untersuchungen und das stete Interesse, mit dem er den Fortgang der Arbeit verfolgte.

Ebenso habe ich Herrn Professor Dr. J. Chopin, Universität Lyon, zu danken, der uns zum Vergleich MS-Spektren und weitere Daten von synthetischen Flavon-C-glykosiden zur Verfügung stellte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. A. Kress, der uns stets mit großer Hilfsbereitschaft alle aus dem Botanischen Garten München benötigten Pflanzen zur Verfügung stellte.

L e b e n s l a u f

Am 3. November 1944 wurde ich, Katja Galle, geb. Toplak, als Tochter des Eisenbahnbeamten Leopold Toplak und seiner Ehefrau Erika, geb. Spindler in Ljubljana/Jugoslawien geboren.

Dort besuchte ich von 1951 bis 1955 die Volksschule und anschließend das humanistische Gymnasium, wo ich im Juni 1963 die Reifeprüfung ablegte. Im Winter-Semester 1963/64 begann ich das Studium der Biologie/Chemie an der Biotechnischen Fakultät der Universität Ljubljana, das ich im März 1969 mit dem Diplom beendete. Von April 1969 bis September 1970 war ich als wissenschaftliche Assistentin am Institut für Biologie der Universität Ljubljana tätig und begann gleichzeitig mit dem Aufbaustudium für das Magisterium.

Im Oktober 1970 kam ich als Stipendiatin des Deutschen Akademischen Austauschdienstes an das Institut für systematische Botanik der Universität München. Im Dezember 1970 wechselte ich an das Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München, wo ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Wagner mit der vorliegenden Arbeit begann. Bis Juli 1973 erhielt ich ein Promotionsstipendium des DAAD.

